ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

170. BAND, 1./2. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physik. Chem. (A)

Ausgegeben im September 1934

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM [illegible]

Inhalt.

Bücherschau.

Fortsetzung s. Umschlagseite

Durch *H*-Atome ausgelöste Oxydationsreaktionen.

Von

K. H. Geib und P. Harteck.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie
und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)[1]

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 18. 6. 34.)

Die Oxydationsreaktionen, die H-Atome (nach Wood und Bonhoeffer dargestellt) in Gemischen von Sauerstoff mit H_2, CO, CH_4, C_2H_2 und C_6H_6 auslösen, sind kinetisch untersucht worden. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen anderer Autoren und von uns über die H_2O_2-Bildung wurde versucht, einheitliche Gesichtspunkte für all diese Reaktionen aufzufinden.

Einleitung.

Bei der Bildung von H_2O_2 aus H-Atomen und O_2 bei tiefen Temperaturen[2]), hat man mit der Möglichkeit zu rechnen, dass ein kurzlebiges HO_2-Radikal als Primärprodukt gebildet wird, an das sich weiterhin ein zweites H-Atom unter H_2O_2-Bildung anlagert[3]). Es ergibt sich aus dieser plausiblen Annahme heraus die Forderung, an Hand von chemischen Reaktionen weitere Anhaltspunkte für das Auftreten dieses hypothetischen Radikals zu gewinnen. Die im Folgenden beschriebenen Versuche, bei denen H-Atome auf Gemische von molekularem Sauerstoff und C-Verbindungen unter Bildung von H_2O und CO_2 einwirken, lassen sich nun kaum anders als mit der Annahme eines chemisch besonders wirksamen Radikals HO_2 oder Stosskomplexes $H+O_2$ erklären.

1. Das Verhalten von *H*-Atomen gegen *CO* und CH_4.

Die für dies Problem hauptsächlich herangezogenen Gase waren CO und Methan, die beide unter unseren Versuchsbedingungen (niedere Drucke) von H-Atomen allein nicht angegriffen werden.

CO gibt mit aktivem Wasserstoff bei niedrigen Drucken und Zimmertemperatur und höheren Temperaturen keine nennens-

[1]) Die Versuche sind im Jahre 1932 ausgeführt worden. Aus äusseren Gründen ist es uns nicht möglich gewesen alle in Aussicht genommenen Versuche auszuführen.

[2]) Geib, K. H. und Harteck, P., Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 1551.

[3]) Natürlich ist auch $2HO_2 = H_2O_2 + O_2$ möglich.

werte Formaldehydbildung. Dieses von E. Boehm und K. F. Bonhoeffer[1]) gefundene Ergebnis konnten wir bestätigen. Die Versuche ergaben, wenn überhaupt, kaum qualitativ nachweisbare Formaldehydmengen. Bei Einwirkung der H-Atome auf CO bei der Temperatur der flüssigen Luft konnte auch kein Formaldehyd gefunden werden[2]). Dies ist insofern bemerkenswert, als wir bei entsprechenden Versuchen mit O_2 eine glatte Anlagerung von H-Atomen zu H_2O_2 beobachtet hatten. Da durch die Versuche von Frankenburger und Mitarbeitern als gesichert angesehen werden muss, dass durch Hg-Sensibilisierung erzeugte H-Atome bei Zimmertemperatur und einigen hundert Millimetern Hg-Druck mit CO zunächst CHO bilden, welches in weiteren Reaktionen Formaldehyd und andere Aldehyde liefert[3]), und wir andererseits keine Aldehydbildung nachweisen konnten, so scheint dies eindeutig zu beweisen, dass für die Addition eines H-Atoms an CO — sei es in der Gasphase im Dreierstoss oder an der Wand — eine Aktivierungswärme erforderlich ist[4]). Inzwischen haben Farkas und Sachsse[5]) mit der Parawasserstoffmethode die Anlagerungsgeschwindigkeit von H an CO bestimmt und eine Anlagerung bei jedem 500. Dreierstoss festgestellt — in Übereinstimmung mit unserer Abschätzung.

Wie schon Bonhoeffer und der eine von uns gefunden haben, wird Methan von H-Atomen allein bei Zimmertemperatur nicht angegriffen[6]). Durch eine Reihe weiterer Arbeiten, besonders photochemischer[7]), ist sichergestellt, dass Methan mit H-Atomen, wenn überhaupt, nur schwer zur Reaktion zu bringen ist, da es bei allen Versuchen, bei denen Kohlenwasserstoffe mit H-Atomen zur Reaktion gebracht wurden, sich als Endprodukt anreichert. Im Zusammenhang

---

[1]) Boehm, E. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. **119** (1926) 385.
[2]) Eine Anlagerung von H an CO in der Gegend von $-100°$ C wird durch diese Versuche nicht ausgeschlossen. Vgl. etwa die Verhältnisse bei der Anlagerung von O-Atomen an Benzol (Geib und Harteck, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1823).
[3]) Frankenburger, W., Z. Elektrochem. **36** (1930) 757.
[4]) Es sei in diesem Zusammenhang noch auf die entsprechenden Reaktionen mit O-Atomen hingewiesen: Für die Anlagerungsreaktion $CO + O = CO_2$ ist eine Aktivierungsenergie erforderlich, während sich an O_2 O-Atome ohne feststellbare Aktivierungsenergie zu O_3 anlagern.
[5]) Farkas, L. und Sachsse, H., noch unveröffentlicht.
[6]) Bonhoeffer, K. F. und Harteck, P., Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 64.
[7]) Taylor, H. S und Bates, J. R., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **12** (1926) 714. Taylor, H. S. und Hill, D. G., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 449. Frankenburger, W. und Zell, R., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 39.

mit unseren Problemen war es jedoch wichtig, festzustellen, ob Methan auch nur in geringstem Masse durch H-Atome angegriffen wird.

Zu diesem Zweck wurde durch wiederholtes Fraktionieren gereinigtes Methan einem Gasstrom von aktivem Wasserstoff, der 50 % Atome enthielt, bei einem Druck von 0·5 mm Hg in einem Reaktionsgefäss von 1 Liter Inhalt zugesetzt, so dass bei unseren Strömungsverhältnissen eine Einwirkungsdauer von 0·73 Sekunden (bei Zimmertemperatur) sich ergab. Die verwendete Apparatur (Fig. 1) war ähnlich der von uns anderweitig beschriebenen[1]). Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur, 100° C und 183° C (siedendes Anilin), ausgeführt. Das abströmende Gas wurde durch ein Ausfriergefäss geschickt, welches mit abgepumpter flüssiger Luft gekühlt war.

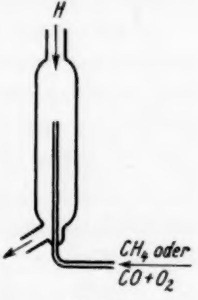


Fig. 1.

Die Temperatur war in diesem Ausfriergefäss so tief, dass sogar Methan, welches einen Partialdruck von $^1/_{10}$ mm besass, auskondensierte. In dem fraglichen Temperaturgebiet besitzen die nach Methan flüchtigsten Kohlenwasserstoffe (Äthylen, Äthan, Acetylen) einen Dampfdruck, welcher höchstens den 10^{-4}ten Teil des Methandampfdruckes beträgt. Daher war man sicher, dass keine Reaktionsprodukte verloren gehen konnten. Die Versuche verliefen jedoch innerhalb der Messgenauigkeit von $1^0/_{00}$ bei allen Temperaturen vollständig negativ, d. h. es wurden keine Kohlenwasserstoffe neben Methan beobachtet. Es sei ferner erwähnt, dass die H-Atomkonzentration durch Zufügung von CH_4 nicht merkbar herabgesetzt wurde.

Aus diesem Befund kann man schliessen, dass die Reaktion $CH_4+H=CH_3+H_2$ eine Aktivierungswärme von mindestens 17000 cal besitzt, da die Reaktion auch bei 183° C mit höchstens einer Stossausbeute von 10^{-9} verläuft[2]).

Auch eine schnellere Reaktion nach dem Schema $CH_4+H=CH_3+H_2$, $CH_3+H\ (+M)=CH_4\ (+M)$ ist aus folgenden Gründen abzulehnen:

[1]) Z. physik. Chem. Bodenstein-Band S. 850. [2]) Diese Aktivierungswärme besagt jedoch nichts über die Wärmetönung dieser Reaktion; denn es liefert CH_4 mit Cl-Atomen sehr leicht CH_3+HCl, obwohl die Bildungswärme von HCl etwa die gleiche ist wie die von H_2. Vgl. v. Hartel, H. und Polanyi, M., Z. physik. Chem. (B) 11 (1931) 97.

1. Es wird die Konzentration von H-Atomen nicht merklich durch CH_4-Zusatz herabgesetzt, was bei einem derartigen Verbrauch von H-Atomen der Fall sein müsste und

2. würde sicher das CH_3 weiter abgebaut worden sein, bevor sich mit H-Atomen quantitativ Methan zurückgebildet hätte.

Auch bei der Temperatur der flüssigen Luft war erwartungsgemäss keine Einwirkung von H-Atomen auf CH_4 festzustellen.

2. Die Reaktion von atomarem Wasserstoff mit $CO-O_2$-, CH_4-O_2-, $C_2H_2-O_2$-, $C_6H_6-O_2$-Gemischen sowie mit O_2 allein.

a) Versuche bei −190° C.

Lässt man atomaren Wasserstoff mit Kohlenoxyd—Sauerstoff-Gemischen zusammenströmen, so wird aus dem Kohlenoxyd im ganzen untersuchten Reaktionsintervall von der Temperatur der flüssigen Luft bis zu 100° C CO_2 gebildet. Daneben entstehen die aus H-Atomen und Sauerstoff sich bildenden Reaktionsprodukte (vgl. Tabelle 3), d. h. bei −190° hochprozentiges Wasserstoffsuperoxyd in der von uns beschriebenen unbeständigen Form, bei Zimmertemperatur und 100° C reines Wasser. Bei den in Tabelle 1 zusammengefassten Versuchen bei −190° wurde ein Kohlenoxyd—Sauerstoff-Gemisch in einem mit flüssiger Luft gekühlten Reaktionsgefäss derart einem Strom von atomaren Wasserstoff zugesetzt, dass erst unterhalb des Niveaus der flüssigen Luft das Kohlenoxyd—Sauerstoff-Gemisch und die H-Atome

Tabelle 1. −190° C. $H + O_2 + CO \rightarrow H_2O_2 + H_2O + CO_2$.

Nr.	Ausgangsstoffe Zugefügte Mengen in Millimol/Minute			Druck mm Hg	Endstoffe in Millimol/Minute			Volumen des Reaktionsraumes in cm³
	$(2H)$[1]	O_2	CO		H_2O_2	H_2O	CO_2	
1	2·75	1·44	1·44	0·15	1·19	0·394	0·116	40
2	2·75	1·36	1·36	0·38	0·786	0·305	0·083	
3	2·75	0·91	1·82	0·38	0·702	0·336	0·110	
4	1·70	1·10	1·10	0·4	0·800	0·182	0·075	100
5	1·70	1·10	1·10	0·38	0·934	0·190	0·240	250
6	1·70	1·10	1·10	1·00	0·219	0·102	0·182	
7	1·70	1·10	1·10	0·25	0·733	0·316	0·176	
8	2·9	2·05		0·25	1·51	0·33		100
9	2·9	2·4	H_2	0·75	0·48	0·316		
10	1·78	4·12	4·12	0·5	0·66	0·39		

[1]) 2·75 (2 H) soll heissen: 2·75 Millimol H_2 wurden „aktiviert", d. h. weitgehend in die Atome zerschlagen.

sich vermengten (Fig. 2)[1]). Es ging also die Reaktion lediglich in dem auf −190° gekühlten Reaktionsgefäss vor sich, in dessen innerem Gasraum die Temperatur möglicherweise noch 10° bis 20° höher lag. Bei allen Versuchen ist zu berücksichtigen, dass die Dreierstossrekombination der H-Atome auf dem Wege von der Entladung zum Reaktionsgefäss und in diesem selbst einen starken Anstieg der H_2-Konzentration bedingt, so dass die Ausbeuten dementsprechend schwankten.

Aus den Versuchen der Tabelle 1 ergibt sich folgender Befund:

1. Es muss die kohlensäureliefernde Reaktion, die durch H-Atome ausgelöst wird, eine verschwindend kleine Aktivierungswärme erfordern, da sie in Konkurrenz treten kann zu der H_2O_2-Bildung, welche noch unmessbar schnell bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs verläuft.

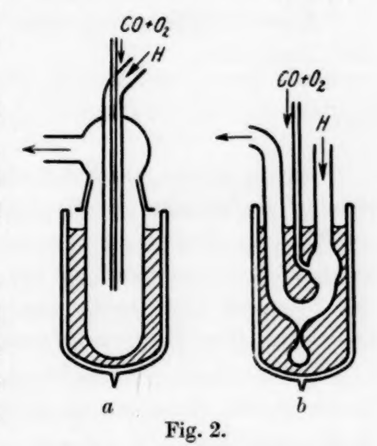


Fig. 2.

2. Da H-Atome allein mit CO keine Anlagerungsprodukte bilden, müssen die Reaktionen über CO und eine Kombination von H-Atomen und Sauerstoff verlaufen.

3. Eine Vergrösserung des Reaktionsraumes (Versuche 1 bis 4 und 5 bis 7) erhöht wesentlich nur die CO_2-Ausbeute. Die CO_2-Bildung ist also anscheinend homogen, die H_2O_2-Bildung eine Wandreaktion.

4. Ein grösserer Gehalt an molekularem Wasserstoff, der im Versuch 10 dem Sauerstoff beigemischt wurde, erhöht die Wasserbildung, setzt die Wasserstoffsuperoxydausbeute herab. Dies zeigen auch die Versuche 6 (hoher Druck) und 1 bis 3. Bei den Versuchen 1 bis 3 war die Gefässform wesentlich anders (Fig. 2b) als bei den Versuchen 4 bis 10 (Fig. 2a), die Rekombination der H-Atome offenbar stärker, auch konnte Sauerstoff durch Rückdiffusion leichter in wärmere Zonen gelangen.

5. Da der Wassergehalt des Wasserstoffsuperoxyds (innerhalb der Versuchsstreuungen) der gleiche war, wie ohne Zusatz von CO, so ist damit bewiesen, dass mit der Kohlensäurebildung keine zusätzliche Wasserbildung einhergeht.

---

[1]) Apparative Einzelheiten vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 65 (1932) 1551.

Dies führt zu folgendem Mechanismus für die bei 80° bis 100° abs. sich abspielenden Reaktionen:

$$H + O_2 + M = HO_2 + M \qquad (1c)$$

$$HO_2 + H + M = H_2O_2 + M \qquad (4b)$$

oder

$$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2 \qquad (4a)$$

$$\begin{cases} H + O_2 + CO = CO_2 + OH & (2b) \\ HO_2 + CO = CO_2 + OH & (7b) \end{cases}$$

oder

$$\begin{cases} H + O_2 + H_2 = H_2O + OH & (2a) \\ HO_2 + H_2 = H_2O + OH & (7a) \end{cases}$$

oder

$$2OH + M = H_2O_2 + M \qquad (8a)$$

Auszuschliessen sind unter diesen Bedingungen die wasserbildenden Reaktionen

$$OH + H_2 = H_2O + H \qquad (3a)$$

oder

$$2OH = H_2O + O \qquad (3b)$$

Durch unsere Versuche allein ist nicht zu entscheiden zwischen den OH verbrauchenden Reaktionen $2OH + M = H_2O_2$ oder $OH + CO = CO_2 + H$. Jedoch ist anzunehmen, dass die letztere Reaktion eine gewisse Aktivierungswärme erfordert, so dass sie bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht eintreten wird. Das OH wird also nach Gleichung (8a) verbraucht werden.

Die analogen Versuche mit Methan verliefen negativ: Methan wurde durch H-Atome in Anwesenheit von Sauerstoff bei −190° C nicht oxydiert.

b) Versuche bei Zimmertemperatur und 100° C.

Bei Zimmertemperatur und 100° C dagegen wurden sowohl aus $CO-O_2$- als auch aus CH_4-O_2-Gemischen mit atomarem Wasserstoff CO_2 sowie H_2O gebildet (Tabelle 2 und 3). Die Versuchsanordnung für die Reaktionen bei diesen Temperaturen war die gleiche wie bei der Einwirkung von H-Atomen auf CH_4 (siehe Fig. 1, S. 3).

Die Tabelle 2 zeigt die zu erwartende lineare Abhängigkeit der CO_2-Bildung von der Kohlenoxyd- und der Sauerstoffkonzentration bei etwa konstanter H-Atomkonzentration. Der gesamte Sauerstoffverbrauch bleibt etwa konstant, die Wasserbildung geht der Kohlensäurebildung entsprechend zurück. Wenn man berücksichtigt, dass z. B. bei Versuch 4 der Tabelle 2 das Mischungsverhältnis im Reaktionsgefäss etwa roh $H : H_2 : CO : O_2 = 4 : 4 : 2 : 1$ war, dass also

Tabelle 2. Abhängigkeit der CO_2- und H_2O-Ausbeuten von der Zusammensetzung der CO—O_2-Mischungen, die dem aktiven Wasserstoff zugesetzt wurden. 34 cm³ von Atmosphärendruck und 20° C H_2 (~ 30 % H) pro Minute, 10 cm³ von Atmosphärendruck und 20° C ($CO + O_2$) pro Minute, 20° C, 0·53 mm Hg, 1100 cm³ Reaktionsraum.

Nr.	Zusammensetzung des zugesetzten Gases		Es wurden umgesetzt			
	% CO	% O_2	CO %	O_2 % gefunden als CO_2 ($1\,O_2 = 2\,CO_2$)	O_2 % gefunden als H_2O	O_2 % gesamt
1	0	100	—	—	55·6	55·6
2	29·5	70·5	47·9	9·3	42·5	51·8
3	48·6	51·4	35·0	16·5	39·3	55·8
4	68·1	31·9	22·2	23·7	38·2	61·9

Wasserstoff immer in ziemlich grossem Überschuss gegen CO vorhanden war, so sieht man, dass die Kohlensäure- und die Wasserbildung annähernd gleich schnell verlaufen.

Bei der Temperaturerhöhung von Zimmertemperatur auf 100° fiel die CO_2-Bildung aus CH_4 nur unbedeutend (Versuche 4 und 5) Tabelle 3), während die CO_2-Bildung aus CO (Nr. 3) merklich abnahm. Die Wasserbildung hat etwa den gleichen Gang wie die CO_2-Bildung aus CO. Die Versuche 1a bis 1f, Tabelle 3 zeigen zum Vergleich die Temperaturabhängigkeit der Wasser- und Wasserstoffsuperoxydbildung bei tiefen Temperaturen[1]). Man sieht daraus deutlich, dass für die Bildung von Wasser und Wasserstoffsuperoxyd getrennte Wege nötig sind und nicht etwa für das bei höherer Temperatur nicht auftretende Wasserstoffsuperoxyd entsprechende Wassermengen erscheinen.

Die Versuche 1 bis 4 der Tabelle 4 mit veränderter H-Atomkonzentration schliessen Reaktionsmechanismen aus, die wie $H + H + O_2 = H_2O + O$ die Mitwirkung zweier H-Atome erfordern und eine quadratische Abhängigkeit von der H-Atomkonzentration bedingen würden; denn bei niederen H-Atomkonzentrationen wurden relativ höhere Wasserausbeuten gefunden als bei hohen H-Atomkonzentrationen. Zudem geht aus diesen Versuchen, sowie dem Versuch 5, bei dem molekularer Wasserstoff dem zugesetzten Sauerstoff beigemischt und in einem Kolben von 13 Liter Inhalt mit H-Atomen zur Reaktion gebracht wurde, hervor, dass pro H-Atom mehr als $^1/_2$ Mole-

[1]) Nach den Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 1551 veröffentlichten Versuchen.

Tabelle 3.

Temperaturabhängigkeit der Reaktionen
$$H + O_2 + CH_4 \rightarrow H_2O + CO_2$$
$$H + O_2 + CO \rightarrow H_2O + CO_2$$
$$H + O_2 \rightarrow H_2O$$

Nr.	Ausgangsstoffe Zugeführte Mengen in Millimol/Minute					Temperatur in °C	Druck (mm Hg)	Endstoffe entstandene Mengen in Millimol/Minute			Aus CO bzw. CH_4 erhaltene CO_2-Ausbeute in %	Volumen des Reaktionsraumes in cm³
	(2 H)	Atomgehalt % H	O_2	CO	CH_4			H_2O	H_2O_2	CO_2		
1 a)						− 80	0·28	0·27	0·000	—	—	
b)						− 107	0·30	0·38	0·008	—	—	
c)	2·9	∼ 70	2·05	—	—	− 114	0·30	0·41	0·014	—	—	100
d)						− 143	0·40	0·32	0·073	—	—	
e)						− 163	0·40	0·32	0·35	—	—	
f)						− 190	0·25	0·33	1·51	—	—	
2 a)	1·39	66	0·890	—	—	+ 19	0·46	0·58	—	—	—	1100
b)	1·39	61	0·875	—	—	+ 100	0·55	0·35	—	—	—	1100
3 a)	2·28		0·266	0·266	—	+ 19	0·50	0·228	—	0·160	60·0	1100
b)	2·28	∼ 60	0·260	0·260	—	+ 100	0·55	0·153	—	0·082	31·5	1100
	2·28		—	—	0·855	+ 100	0·5	—	—	0·0014 [1]	0·16	1100
4 a)	2·28		0·362	—	0·181	+ 12·5	0·55	0·439	—	0·0112	6·2	1100
b)	2·28	∼ 60	0·394	—	0·197	+ 100	0·5	0·354	—	0·0119	6·0	1100
5 a)	2·28		0·300	—	0·150	+ 19	0·5	0·333	—	0·0080	5·3	1100
b)	2·28		0·328	—	0·164	+ 100	0·5	0·270	—	0·0072	4·4	1100

Tabelle 4.

Nr.	Ausgangsstoffe Millimol/Minute					Druck mm Hg	Verweilzeit im R.-G. sec	Reaktionsraum cm³	Entstanden Millimol/Min. H_2O	Ausbeute	
	(2 H)	% H [2]	O_2		°C					$H_2O:O_2$	$H_2O:H$
1	1·4	7	0·88	—	22·5	0·42		1040	0·138	0·157	1·35
2	1·4	19	2·3	—	24	0·75		1040	0·246	0·107	0·84
3	1·4	40	2·3	—	21	0·89		1040	0·475	0·206	0·68
4	1·4	60	0·88	—	22	0·46		1040	0·64	0·73	0·53
				H_2							
5	5·20	∼80	7·45	9·90	5	0·3	0·57	13000	5·70	0·765	0·82
				Ar							
6	1·39	64·5	0·275	0·55	22	0·515	0·60	1040	0·288	1·05	
7	1·39	61	0·853	—	20	0·440	0·52	1040	0·541	0·635	0·445
8	1·39	71	0·208	—	21	0·345	0·49	1040	0·209	1·005	

[1]) Beim Leerversuch fand eine geringfügige Oxydation statt, da dem aktiven Wasserstoff Wasserdampf (∼ 2%) beigemischt war. [2]) Die H-Atomkonzentration wurde stets vor dem Eintritt in das Reaktionsgefäss mit der Diffusionsspaltmethode gemessen.

kül Wasser gebildet, der im Reaktionsgemisch vorhandene molekulare Wasserstoff also angegriffen wurde.

Da auch unter diesen Bedingungen (Zimmertemperatur und höher, 0·5 mm Druck) H_2O nicht über H_2O_2 als Zwischenprodukt entsteht[1]) so wird die Wasserbildung nach demselben Reaktionsmechanismus verlaufen wie die CO-Oxydation:

$$\left.\begin{array}{l} H+O_2+H_2 \\ HO_2+H_2 \end{array}\right\} = H_2O+OH. \qquad \begin{array}{r}(2a)\\ \text{bzw.}\quad (7a)\end{array}$$

Falls die Wasserbildungsreaktion über HO_2 und nicht über $H+O_2$ lief, musste sie durch Fremdgaszusatz bevorzugt werden. Diese Versuche liessen sich jedoch bei uns nicht sicher auswerten, da durch Zusatz von Ar die Strömungsverhältnisse und insbesondere die H-Atomrekombination in unübersichtlicher Weise beeinflusst wurden (vgl. Tabelle 4).

Oxydationsreaktionen, die an Acetylen—Sauerstoff- und Benzol—Sauerstoff-Gemischen durch H-Atome hervorgerufen werden (Tabelle 5), sind kinetisch wenig aufschlussreich, weil ja schon H-Atome allein lebhaft mit diesen Kohlenwasserstoffen reagieren.

Tabelle 5.

Ausgangsstoffe in Millimol/Minute			Temp. °C	Endstoffe in Millimol/Minute				
$(2H)$	O_2			H_2O	CO_2	C_2H_2	C_6H_6	Flüchtige Kohlenstoffverbindungen (CO, CH_4, C_2H_4)*
1·4	0·36		30	0·40				
1·4	0·19	0·18 CO	19	0·33	0·059			
1·4	0·20	0·10 CH_4	23	0·19	0·003			
1·4	0·62	0·31 CH_4	100	0·45	0·029			
1·4	0·715	0·284 C_2H_2	15	0·18	0·101	0·99		0·27
1·4	0·86	0·112 C_6H_6	14	0·24	0·060	0·020	0·060	0·21

* Aus der Differenz Ausgangs-—Endstoffe.

Da nach diesen Versuchsergebnissen das Auftreten von OH-Radikalen sehr wahrscheinlich war [vgl. Gleichung (2), (7)], so versuchten wir, diese in Absorption nachzuweisen. Jedoch gelang dies weder bei Versuchen mit H—CO—O_2-Gemischen noch bei der Reaktion von H-Atomen mit O_2 allein.

[1]) Vgl. Geib, K. H., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 161.

Wir benutzten für diese Versuche die Versuchsanordnung (Fig. 3) mit einer Pumpleistung von bis zu 30 Liter/sec bei 0·7 mm Druck[1]). Der Durchmesser des zylindrischen Reaktionsgefässes betrug 19 cm, seine Länge 46 cm, so dass die entstandenen OH-Radikale nur zum geringen Teil durch Diffusion aus der Mitte an die Gefässwand gelangen konnten. Der Lichtweg betrug 105 cm. Aus den Versuchen von Bonhoeffer und Reichardt[2]) geht durch Übertragung der Absorption der OH-Bande bei 3060 Å von hohen Temperaturen auf Zimmertemperatur hervor, dass bei dieser Schichtlänge bei Zimmertemperatur und einem OH-Partialdruck von etwa 0·015 mm sich die

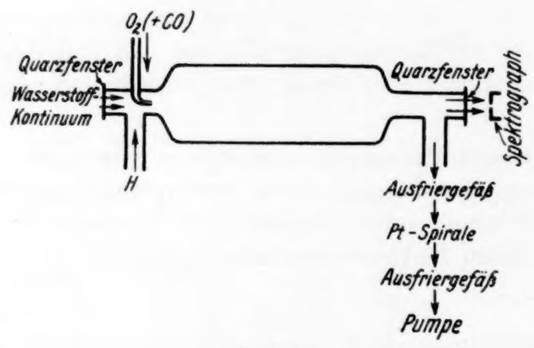


Fig. 3.

OH-Radikale mit dem grossen Hilger-Quarzspektrographen hätten nachweisen lassen müssen. Der Umsatz an CO entspräche einem Partialdruck von 0·15 mm OH, falls diese nicht durch anderweitige Reaktionen verbraucht würden. Da die ausserordentlich schnelle Strömungsgeschwindigkeit die Diffusion von OH an die Wand weitgehend unterdrückte, so kann das Ausbleiben der OH-Absorption seine Ursache nur in einer schnellen Reaktion der OH-Radikale untereinander[3]) oder mit H_2 bzw. CO haben. Zur Zeit, als wir diese Versuche ausführten, glaubten wir eine Reaktion zwischen OH und H_2 bzw. CO ausschliessen zu müssen. Dies ist nach dem derzeitigen

[1]) Diese grosse Pumpleistung wurde dadurch erreicht, dass nach dem Verlassen des Versuchsgefässes dem Gase gerade soviel Sauerstoff zugesetzt wurde, dass es an einer Platinspirale zu H_2O und CO_2 verbrannte, welche in einem starken Ausfriergefäss mit flüssiger Luft auskondensiert wurden. [2]) Bonhoeffer, K. F. und Reichardt, H., Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 75. [3]) Bonhoeffer, K. F. und Pearson, T. G., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 1.

Stande des Problems nicht mehr der Fall (vgl. S. 15), und das Fehlen einer OH-Absorption kann sowohl durch Reaktion von OH mit H_2 bzw. CO, als auch durch Reaktion von $2OH$ mit sich selber hervorgerufen werden. Auch wenn das Reaktionsgefäss mit fester CO_2 gekühlt war, verliefen die Absorptionsversuche negativ. Desgleichen konnte auch in analogen Versuchen, bei denen H-Atome auf Ozon oder NO_2 einwirkten bzw. O-Atome auf HBr, HCl, NH_3, keine OH-Absorption nachgewiesen werden[1]). Bei all diesen Reaktionen tritt das OH-Radikal als Zwischenprodukt auf.

Diskussion.

Es ist insofern schwer, eine Theorie der Wasserstoffsuperoxyd- und Wasserbildung aus Knallgas durch Hinzufügen von H-Atomen zu entwickeln, als eine Reihe von entscheidenden Fragen für dieses Problem, welche durch unsere Versuche nicht berührt wurden, in der Literatur[2]) widersprechend dargestellt sind. Zunächst ist noch nicht sicher, ob pro hinzugefügtes H-Atom in Wasserstoff—Sauerstoff-Gemischen von Atmosphärendruck unter geeigneten Umständen nur ein halbes Molekül Wasserstoffsuperoxyd oder mehr gebildet werden.

Im ersten Fall verläuft die Wasserstoffsuperoxydbildung wohl zwangsläufig nach dem Schema:

$$H + O_2 + M = HO_2 + M,\; 2HO_2 = H_2O_2 + O_2$$

bzw. bei unseren Versuchsbedingungen bei $-190°$[3])

$$HO_2 + H + M = H_2O_2.$$

Als Bildungsmöglichkeit für das entstehende Wasser kommt in diesem Fall eine Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds durch H-Atome dann nicht in Frage, falls pro H-Atom mehr als 1Molekül Wasser gebildet werden, da die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd nach

$$H_2O_2 + H = H_2O + OH \qquad (6a)$$
$$OH + H_2 = H_2O + H \qquad (3a)$$

$$3H \rightarrow 1H_2O_2 + 1H \rightarrow 2H_2O + 1H$$

zur Bildung von 2 Wassermolekülen und Zurückbildung nur eines von 3 Ausgangs-H-Atomen Anlass gibt. Wenn also pro H-Atom mehr als

---

1) Diese Versuche wurden zum Teil noch mit Herrn Dr. U. Kopsch ausgeführt.

2) Frankenburger, W. und Klinkhardt, H., Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 421. Marshall, A. L., J. physic. Chem. **30** (1926) 1078, 1634.

3) Geib und Harteck, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 1551.

1 Molekül Wasser gebildet, andererseits eine kettenmässige Wasserstoffsuperoxydbildung abgelehnt wird, so kann die Wasserbildung nur durch einen Dreierstoss $H + O_2 + H_2 = H_2O + OH$ mit der wahrscheinlich darauf folgenden Reaktion $H_2 + OH = H_2O + H$ erklärt werden oder durch die gleichwertige Reaktion $HO_2 + H_2 = H_2O + OH$ mit der gleichen Folgereaktion.

Aus jüngerer Zeit existieren zwei Arbeiten über die Wasserstoffsuperoxydbildung, die von FRANKENBURGER und KLINKHARDT (loc. cit.) und die von BATES und SALLEY[1]). FRANKENBURGER und KLINKHARDT finden pro erzeugtes H-Atom eine Bildung von 0·6 H_2O_2 und über 1 Molekül Wasser. BATES und SALLEY hatten die Quantenausbeute nicht bestimmt, kommen aber zu dem interessanten Resultat, dass sie photochemisch bis 80 %iges H_2O_2 erzeugen konnten. Die experimentellen Bedingungen der Autoren sind insofern verschieden, als bei FRANKENBURGER und KLINKHARDT der H_2O_2-Partialdruck über 1 mm und die Verweilzeit im Reaktionsgefäss an 10 Sekunden beträgt, während bei BATES und SALLEY die Verweilzeit nur 0·1 Sekunden und der H_2O_2-Druck 0·25 mm sind. Fragt man sich, wie das Wasser bei FRANKENBURGER und KLINKHARDT gebildet sein mag, und sieht man von dem trivialen Fall der H_2O_2-Zersetzung durch Hg-Dampf oder Verunreinigung des Gefässes ab, so kommen hierfür in Frage 1. Zersetzung des gebildeten H_2O_2 auf photochemischem Wege, 2. Zersetzung des H_2O_2 durch H-Atome, 3. Bildung des H_2O durch H-Atome und O_2 bzw. HO_2. Eine Überschlagsrechnung ergibt, dass der Extinktionskoeffizient des H_2O_2-Dampfes bei 2537 Å zu klein ist, um eine merkliche Photozersetzung herbeizuführen und die zweite Resonanzlinie der Hg-Lampe bei 1849 Å wird zwar von H_2O_2 sehr stark absorbiert, aber in viel höherem Mass vom Hg-Dampf, so dass dieser Weg der H_2O-Bildung auszuschliessen ist. Der zweite Fall der H_2O-Bildung liegt im Bereich des Möglichen, da wie der eine von uns gezeigt hat[2]), die Stossausbeute der Reaktion $H + H_2O_2 = H_2O + OH$ bei Zimmertemperatur etwa $10^{-4·5}$ beträgt. Andererseits haben L. FARKAS und SACHSSE mit Hilfe der Parawasserstoff-Methode gefunden, dass die H-Atome sich bei jedem 50. Dreierstoss an O_2 unter Bildung von HO_2 anlagern. Diese Arbeit ist im Erscheinen und wir sind den Autoren zu Dank verpflichtet, dass wir uns an dieser Stelle auf ihr Ergebnis stützen dürfen.

[1]) BATES, J. R. und SALLEY, D. J., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 110.
[2]) GEIB, K. H, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 161.

Bei Frankenburger und Klinkhardt, die mit 98% H_2 und 2% O_2 arbeiteten, ist im abziehenden Gas bis zu 0·2% H_2O_2 vorhanden. Ein zugefügtes H-Atom hat daher in 1 Sekunde mit O_2 $3 \cdot 10^8$ Zweierstösse bzw. $4 \cdot 10^3$ Dreierstösse, welche zur Bildung von HO_2 Anlass geben. Mit H_2O_2 stösst es $3 \cdot 10^7$ mal pro Sekunde zusammen, davon sind etwa $3 \cdot 10^3$ Zusammenstösse erfolgreich. Bei 60° C ist etwa jeder 10^4te Stoss erfolgreich.

Man sieht also, dass eine ebenso grosse Wahrscheinlichkeit für die H-Atome besteht, HO_2 zu bilden, wie H_2O_2 zu zersetzen. Bei Bates und Salley ist einerseits die O_2-Konzentration grösser, die H_2O_2-Konzentration andererseits geringer, so dass in Übereinstimmung mit dem Experiment höhere H_2O_2-Konzentrationen erhalten werden konnten.

Es besteht jedoch eine zweite Möglichkeit für die geringere H_2O_2-Konzentration bei Frankenburger und Klinkhardt. Bei den letzteren ist nämlich, wie aus den früher angeführten experimentellen Bedingungen hervorgeht, die pro Zeiteinheit gebildete H_2O_2-Menge pro Volumeinheit geringer. Falls also $2HO_2$ zur Bildung von H_2O_2 im allgemeinen Anlass geben, so ist bei einer geringeren H_2O_2-Bildung pro Zeiteinheit die Lebensdauer eines HO_2 grösser gewesen, da es ja dann länger braucht, um ein zweites HO_2 als Reaktionspartner zu finden; es besteht daher für das HO_2 eher die Möglichkeit, mit H_2 unter Bildung von H_2O und OH zu reagieren. Das OH reagiert dann wieder weiter und regeneriert das H-Atom. Lehnt man also die Marshallsche Kette ab und wird neben H_2O_2 (pro H-Atom etwa $^1/_2$ Mol) noch Wasser in grösseren Mengen gefunden, so kann nicht die H_2O_2-Zersetzung verantwortlich gemacht werden, sondern es muss der soeben geschilderte Mechanismus herangezogen werden.

Wir haben bis jetzt die Bildung von HO_2 nur summarisch betrachtet. In Wirklichkeit wird die HO_2-Bildung durch Reaktion

$$H + O_2 + H_2 = HO_2 + H_2 \quad (1a)$$

und

$$H + O_2 + O_2 = HO_2 + O_2 \quad (1b)$$

hervorgerufen und es ist denkbar, dass in Analogie zu der Dreierstosswirksamkeit bei der Ozonbildung aus O_2 und O die Wirksamkeit für die Energieübernahme bei einem Sauerstoffmolekül als drittem Reaktionspartner viel grösser ist als bei einem H_2-Molekül. Andererseits ist bei einem Dreierstoss $H + O_2 + H_2$ die Möglichkeit der Bildung von $H_2O + OH$ denkbar. In diesem Fall wäre die bedeutend höhere Wasser-

stoffsuperoxyd-Konzentration von BATES und SALLEY gegenüber FRANKENBURGER und KLINKHARDT durch deren höheren Sauerstoffpartialdruck bedingt. Eine Zerstörung von HO_2 durch H-Atome kommt bei den Versuchen von Atmosphärendruck wohl nicht in Betracht. Was die MARSHALLsche Kette betrifft, so geht aus den Versuchen von MARSHALL selbst hervor, dass diese auf keinen Fall lang ist. Es besteht jedoch die Frage, ob sie überhaupt vorkommt. Dies lässt sich durch unsere Untersuchungen nicht entscheiden und wir wollen auch hierauf nicht eingehen, da unter unseren Versuchsbedingungen die MARSHALLsche Kette nicht in Frage kommt.

Unsere Versuche unterscheiden sich von den soeben besprochenen dadurch, dass der Gesamtdruck um mehr als drei Zehnerpotenzen geringer ist, die H-Atomkonzentration um mehr als drei Zehnerpotenzen höher, so dass die relative Atomkonzentration um mehr als sechs Zehnerpotenzen grösser ist. Es sind daher in diesem Fall Reaktionen möglich, die bei den photochemischen Versuchen ausgeschlossen sind. Bei diesen konnte die Reaktion $H + HO_2 = H_2 + O_2$ vernachlässigt werden, da ein derartiger Zusammenstoss nur äusserst selten vorkommt. Unter unseren Versuchsbedingungen dürfte diese Reaktion jedoch eine Rolle spielen.

Wie Tabelle 3 (S. 8) zeigt, ist die gebildete Wassermenge zwischen $-80°$ und $-190°$ nahezu unabhängig, während die H_2O_2-Menge von kaum nachweisbaren geringen Mengen bis auf das fünffache der gefundenen H_2O-Menge steigt. Es kann sich daher das Wasser nicht aus der Zersetzung von H_2O_2 gebildet haben, denn sonst konnte nicht z. B. bei den Versuchen 1d und 1e bei $-143°$ und $-163°$ C, bei denen die Anzahl von Zweier- sowie Dreierstössen nicht nennenswert verschieden sind, die Wassermenge konstant bleiben, während die H_2O_2-Menge auf das fünffache wächst. Da wie wir wissen H_2O_2 bei der Zersetzung H_2O gibt, muss man annehmen, dass schon das zum H_2O_2 führende Zwischenprodukt HO_2 entweder von H-Atomen zerstört oder mit steigender Temperatur seltener gebildet wird. Im ersten Fall bleibt dann für die Wasserbildung kein anderer Mechanismus übrig als der, dass bei einem wirksamen Dreierstoss $H + O_2 + H_2$ sich nicht immer HO_2 bildet, sondern auch $H_2O + OH$. Letzteres würde darauf hinauslaufen, die H_2O_2-Bildung überwiegend als Wandreaktion anzusehen, was dann wohl in Zusammenhang mit der Adsorption von H-Atomen an der Gefässwand zu bringen wäre (eine auf $-190°$ gekühlte Gefässwand zerstört H-Atome momentan durch Adsorption

und Rekombination, bei Kühlung auf $-80°$ strömen H-Atome unbeeinflusst daran vorbei).

Die Annahme, dass HO_2 durch H-Atome recht schnell zerstört wird, wäre dann nicht notwendig. Für HO_2 beständen dann bei höheren Temperaturen folgende Reaktionsmöglichkeiten:

$$HO_2 + H_2 = H_2O + OH \quad \text{(a)}$$

$$HO_2 + H = 2OH \quad \text{(b)}$$

oder

$$= H_2O + O \quad \text{(c)}$$

oder

$$= H_2 + O_2 \quad \text{(d)}$$

$$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2 \quad \text{(e)}$$

Reaktion (e) muss mindestens 10^5 mal so schnell sein wie Reaktion (a), möglich wäre sogar, dass diese Reaktion etwa bei jedem Zweierstoss vor sich geht; denn anderen Falls könnten Bates und Salley nicht so hochprozentiges Wasserstoffsuperoxyd photochemisch erhalten.

Die Reaktionen (b), (c) und (d) sind vielleicht gleich schnell, genauere Angaben können nicht gemacht werden.

Falls $HO_2 + H = H_2 + O_2$ gibt, so macht sich diese Reaktion nur durch einen langsamen Verbrauch von H-Atomen bemerkbar. Sollte sie jedoch zu $2OH$ führen, so könnten diese mit H_2 Wasser bilden und die H-Atome würden so möglicherweise über $OH + H_2 = H_2O + H$ zurückgewonnen werden. Wir möchten hier darauf hinweisen, dass in früheren Arbeiten diese Reaktion immer deswegen als mit einer grösseren Aktivierungswärme behaftet betrachtet wurde, weil man den Verbrauch der H-Atome durch Anlagerung an O_2[1]), wodurch sie einer weiteren Wasserbildung im allgemeinen entzogen werden, nicht kannte und die Kettenlänge der Knallgasreaktion bei Zimmertemperatur bekanntermassen kurz ist.

Dieser Grund fällt nunmehr weg, und es besteht kein anderer Anlass, für die Reaktion $OH + H_2 = H_2O + H$ eine hohe Aktivierungsenergie zu fordern. Dies ist in anderem Zusammenhange nicht ohne Bedeutung, da, wie wir gesehen haben, es nicht möglich ist, OH-Radikale in Konzentrationen von auch nur etwa 0·01 mm zu erhalten.

Ähnlich ist die Frage, ob die Kohlensäure aus CO durch OH-Radikale, die bei der Wasserstoffoxydation entstanden waren, gebildet wurde oder ob die Kohlensäurebildung der Wasserbildung ent-

[1]) Bodenstein, M., und Schenk, P. W., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 420.

sprechend nach $H + O_2(HO_2) + CO = CO_2 + OH$ verläuft. Dieser Fall muss mindestens zum Teil eintreten, da wie die Versuche 5 und 6 in Tabelle 1 zeigen, auch grössere Molmengen CO_2 als H_2O gefunden werden können. Dass bei den meisten Versuchen weniger Kohlensäure als Wasser gefunden wurde, ist erklärlich, denn es war ja fast immer viel mehr molekularer Wasserstoff als Kohlenoxyd vorhanden. In welchem Umfange eine Reaktion $OH + CO = CO_2 + H$ vor sich geht, ist aus den Versuchen nicht ersichtlich; jedoch wird man auch für diese Reaktion wohl nur eine geringe Aktivierungswärme anzunehmen haben, so dass bei Zimmertemperatur beide Reaktionen gleich häufig sein mögen.

Die bei der Temperatur der flüssigen Luft gefundene CO_2- und H_2O-Menge zeigt, dass die durch H-Atome ausgelöste CO- und H_2-Oxydation ohne nennenswerte Aktivierungswärme verläuft. Da die CO_2- und H_2O-Bildung bei höheren Temperaturen der Dreierstosszahl entsprechend abnimmt, so beweist auch dies, dass die Aktivierungswärme der Reaktion sehr klein sein muss, auf jeden Fall kleiner als 1 kcal. In diesem Zusammenhang wird nun die bekannte grosse Wirksamkeit von geringen Feuchtigkeitsmengen bei der Verbrennung des Kohlenoxyds verständlich. Die bei der Erhitzung entstehenden geringen Mengen von H-Atomen lösen nach den angegebenen Gleichungen die CO_2-Bildung aus.

Bei der Methanoxydation machte sich bei der Temperatursteigerung von Zimmertemperatur auf 100° C kaum eine Änderung in der CO_2-Ausbeute bemerkbar. Die geringere Zahl der Dreierstösse muss dann durch eine Erhöhung der Stossausbeute kompensiert werden, die Reaktion hat also eine merkliche Aktivierungswärme. Bei tiefen Temperaturen, wo schon eine kleine Aktivierungswärme eine entscheidende Rolle spielt, wird die Reaktion daher vollständig unterdrückt. Mit dem komplizierten Mechanismus der Methanoxydation wollen wir uns hier nicht eingehender befassen.

Ein für die Beurteilung des Problems wichtiger Punkt ist der Einfluss der Wand auf unsere Reaktionen. Wir sahen bereits (S. 4, Tabelle 1, Versuche 1 bis 4 und 5 bis 7), dass die H_2O_2- und die CO_2-Bildung bei tiefen Temperaturen durch die Versuchsbedingungen (Druck, Weite des Reaktionsgefässes) ganz verschieden beeinflusst werden und folgerten daraus für die H_2O_2-Bildung eine Wandreaktion, für die Entstehung von CO_2 eine homogene

Reaktion. Wir zeigten ferner an der Temperaturabhängigkeit der H_2O_2- und der H_2O-Bildung, dass beide Reaktionen voneinander unabhängig sind, dass die H_2O-Bildung weitgehend temperaturunabhängig ist, während die H_2O_2-Bildung an tiefste Temperaturen gebunden ist.

Die H_2O_2-Bildung haben wir uns allem Anschein nach folgendermassen vorzustellen:

$$H + W = HW$$
$$HW + O_2 = O_2HW$$
$$H + O_2HW = H_2O_2 + W,$$

wobei W die Wand bedeutet — ihre spezielle Beschaffenheit ist wohl ohne Einfluss, da sie bei diesen Versuchen sofort mit dem Reaktionsprodukt bedeckt wird. Es wäre danach unter diesen Bedingungen die H_2O_2-Bildung der H-Atomadsorption proportional[1]).

Wollten wir nun für die Reaktionen bei den höheren Temperaturen trotz schlechter H-Atomadsorption und obwohl ein Überziehen der Gefässwand mit Phosphorsäure keinen beträchtlichen Unterschied in den Ergebnissen hervorruft, eine Wandreaktion als wesentlich annehmen, so hätte man von der Wand zu fordern, dass sie sowohl H-Atome wie O_2 als auch CO (bzw. H_2 und CH_4) miteinander zur Reaktion brächte und dass die wohl auch dann als Primärprodukt anzunehmende Adsorptionsverbindung WHO_2 von H-Atomen nicht schnell zerstört wird. Einen wesentlichen Anteil von Reaktionen an der Wand halten wir deshalb für recht unwahrscheinlich.

Aus dem Mitgeteilten ersieht man, dass für unseren Befund nicht nur einige wenige Reaktionen verantwortlich zu machen sind, sondern dass eine beträchtliche Anzahl von Reaktionen nebeneinander laufen; je nach Änderung von Temperatur und Konzentration der Reaktionspartner tritt die eine oder andere in den Vordergrund. Gerade unter unseren Versuchsbedingungen wird eine Reihe von Reaktionen etwa gleich häufig sein, zum Unterschied von den photochemischen Reaktionen bei Zimmertemperatur.

Wir wollen es daher vermeiden, die Möglichkeiten im einzelnen noch weiter zu erörtern und lieber in Folgendem eine Tabelle angeben, in welcher die Stossausbeuten der in Frage kommenden Reaktionen

---

[1]) Unter anderen Versuchsbedingungen kann das H_2O_2 (in der normalen Form) offenbar auch homogen gebildet werden, vgl. BATES und SALLEY, loc. cit.; GEIB, loc. cit.

abgeschätzt sind, so dass kein Widerspruch sowohl mit unseren als auch den photochemischen Versuchen anderer Autoren sich ergibt.

Tabelle der Stossausbeuten der einzelnen Reaktionen.

In der folgenden Aufstellung sind alle Reaktionen, die in der vorangegangenen Diskussion benutzt worden waren, angeführt und die Stossausbeuten für Zimmertemperatur abgeschätzt.

	Reaktion		
o 1a.	$H + O_2 + H_2 = HO_2 + H_2$	Stossausbeute	~ 0·01
o 1b.	$H + O_2 + O_2 = HO_2 + O_2$		~ 1
o 1c.	$H + O_2 + M = HO_2 + M$		
2a.	$H + O_2 + H_2 = H_2O + OH$		~ 0·1
2b.	$H + O_2 + CO = CO_2 + OH$		~ 0·1
2c.	$H + O_2 + CH_4 = H_2O + CH_2 + OH$	ungesichert.	0·01 oder grösser
3a.	$OH + H_2 = H_2O + H$	vielleicht schnell	
3b.	$OH + CO = CO_2 + H$	„ „	
× 4a.	$2HO_2 = H_2O_2 + O_2$		~ 1
o 4b.	$H + HO_2 + M = H_2O_2 + M$		~ 1
5a.	$HO_2 + H = H_2 + O_2$	unbestimmt	
5b.	$HO_2 + H = 2OH$	unbestimmt	
5c.	$HO_2 + H = H_2O + O$	unbestimmt	
× 6a.	$H_2O_2 + H = H_2O + OH$	bei Zimmertemperatur $0{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	
6b.	$H_2O_2 + H = H_2 + HO_2$	langsamer als 6a.	
× 7a.	$HO_2 + H_2 = H_2O + OH$	10^{-5} oder noch langsamer.	
7b.	$HO_2 + CO = CO_2 + OH$	wird wahrscheinlich überholt von 2b.	
8a.	$2OH + M = H_2O_2 + M$	bei tiefen Temperaturen, wird sonst überholt durch 8b oder 3.	
8b.	$2OH = H_2O + O$	wahrscheinlich schneller als 3a.	

Die Reaktionen, deren Stossausbeute auf den Faktor 3 gesichert ist, sind mit × versehen. Reaktionen, bei denen nicht sicher entschieden werden kann, ob unter unseren Versuchsbedingungen Dreierstosskombination in der Gasphase oder etwa Wandkatalyse vorliegt, mit o.

Zusammenfassung.

1. H-Atome reagieren unter unseren Versuchsbedingungen nicht mit CO und CH_4.

2. H-Atome bilden in Wasserstoff—Sauerstoff-Gemischen Wassermengen, welche zwischen $-190°$ und $+100°$ C grössenordnungsmässig gleich sind.

3. Bei Temperaturen unter $-80°$ C wird zusätzlich H_2O_2 gebildet.

4. Durch H-Atome wird eine CO_2-Bildung aus CO und O_2 ausgelöst.

5. Die Reaktionen 2a und 2b, die zur Wasser- bzw. Kohlensäurebildung führen, laufen ohne nachweisbare Aktivierungswärme und daher auch noch bei tiefen Temperaturen.

6. Die H-Atome können sich an O_2 unter HO_2-Bildung anlagern und diese Reaktion verhindert lange Reaktionsketten, da die Weiterreaktion des HO_2 mit einer Aktivierungswärme verläuft.

7. Methan und andere Kohlenwasserstoffe werden in entsprechenden Reaktionen oxydiert.

8. Es ist unmöglich, durch chemische Reaktionen auch unter optimalen Bedingungen OH-Radikale in solchen Konzentrationen (0·02 mm oder mehr) zu erzeugen, dass sie durch Absorption der OH-Banden nachgewiesen werden könnten.

9. Eine Reihe von Mechanismen ist identisch mit denen, die von HABER und Mitarbeitern in früheren Arbeiten entwickelt worden waren.

Gasadsorption an pseudomorphem und amorphem Eisen-(3)-oxyd.

1. Mitteilung zur Chemie fester Oberflächen[1]).

Von

H. W. Kohlschütter.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 5 24.)

Durch topochemische Umsetzung von kristallisiertem Eisen-(3)-sulfat und durch Fällung aus Eisen-(3)-sulfatlösung werden (röntgenographisch amorphe) Eisen-(3)-hydroxyde dargestellt. Es wird die VAN DER WAALSsche Adsorption von N_2 und CO_2 an den weitgehend entwässerten Hydroxyden in pulverisiertem und nicht pulverisiertem Zustand gemessen und die Abnahme struktureller Unterschiede mit zunehmender Entwässerung und Rekristallisation verfolgt.

Pseudomorphes Eisen-(3)-hydroxyd.

Kristallisiertes wasserfreies Eisen-(3)-sulfat setzt sich in verdünnten ammoniakalischen Lösungen bei 20° rasch und quantitativ zu pseudomorphem Eisen-(3)-hydroxyd um, nach

$$[Fe_2(SO_4)_3]_{\text{krist}} + 6\,NH_4OH \longrightarrow [Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O]_{\text{pseudom}} + (NH_4)_2SO_{4\,\text{gelöst}}. \quad (1)$$

Der Verlauf dieser Reaktion und einige Eigenschaften des pseudomorphen Reaktionsproduktes sind beschrieben. Es sind vor allem auch die Gründe angegeben worden, weshalb Eisen-(3)-hydroxyd in dieser auffallenden Form besonderes chemisches Interesse besitzt[2]). Seine streng pseudomorphe Beschaffenheit ist keine zufällige, durch äussere Umstände bei der Darstellung bedingte Eigenschaft. Sie ist nach allem, was wir gegenwärtig über diesen speziellen Körper und was wir im allgemeinen über topochemisch erhaltene Stoffe wissen, die Folge und der Ausdruck besonderer Strukturverhältnisse; und es besteht die Frage, mit welchen verschiedenen Mitteln wir Näheres über diese Strukturverhältnisse erfahren können.

Zuerst wurden ausführlich die Eigentümlichkeiten der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxyd an der Eisen-(3)-hydroxydpseudomorphose untersucht[3]). Dabei traten folgende Erscheinungen in den Vordergrund:

---

[1]) Fortsetzung der Mitteilungen über topochemische Umsetzungen, Z. Elektrochem. **39** (1933) 617. [2]) KOHLSCHÜTTER, H. W., Reaktionen des kristallisierten Eisen-(3)-sulfats, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 189. [3]) KOHLSCHÜTTER, H. W., SIECKE, H., Z. Elektrochem. **39** (1933) 617.

1. Die katalytische Aktivität der optisch homogenen und scharf begrenzten Pseudomorphose erwies sich als empfindlich abhängig vom Wassergehalt derselben, welcher in den Grenzen 3·5—1·8 H_2O/Fe_2O_3 reversibel variiert werden konnte. Dies zeigte, dass die Pseudomorphose ein typischer kompakt-disperser Körper ist, dessen innere Oberfläche sich bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds weitgehend mitbeteiligt. Denn da vor Beginn jedes katalytischen Versuches die Pseudomorphose längere Zeit in Wasser gerührt worden war, musste sich an der äusseren unmittelbarst zugänglichen Oberfläche immer derselbe Gleichgewichtszustand einstellen, und wäre diese allein für die Aktivität der Pseudomorphose verantwortlich gewesen, dann hätte der Einfluss des Gesamtwassergehaltes kaum so deutlich werden können (Wässerungseffekt).

2. Bei dem Versuch, die innere Oberfläche durch mechanisches Zerreiben der Pseudomorphose leichter zugänglich zu machen und dadurch die Aktivität zu steigern, trat das Umgekehrte ein. Jede Auflockerung oder Zerteilung der Pseudomorphose hatte eine Verminderung ihrer Aktivität zur Folge. Diese Verminderung war um so ausgeprägter, je aktiver die intakte Pseudomorphose ursprünglich gewesen war. Bei einem aus Eisen-(3)-salzlösungen gefällten Eisen-(3)-hydroxyd trat dieser Zerreibeeffekt nicht so ausgesprochen oder gar nicht auf.

3. Ebenso wie die katalytische Aktivität sank auch die Gleichgewichtszusammensetzung in gesättigtem Wasserdampf, wenn die Pseudomorphose zu feinem Pulver zerrieben war[1]; es schien also auch diese nicht in einfachem Zusammenhang mit der Zugänglichkeit der inneren Oberfläche zu stehen.

Für eine eingehendere Untersuchung der Eigenschaften der inneren Oberfläche und ihrer Veränderungen bei Kaltbearbeitung, d. h. beim Zerreiben, sind Messungen der Gasadsorption natürlich geeigneter als Messungen der Wasserstoffperoxydzersetzung in Lösung, wo die Diffusionsvorgänge komplizierend wirken. Es wurde deshalb die VAN DER WAALSsche Adsorption von Stickstoff und Kohlendioxyd an der weitgehend entwässerten Pseudomorphose geprüft, unter Bedingungen, bei denen ihr eigener Wasserdampfdruck nicht mehr störte.

---

[1]) Z. Elektrochem. **39** (1933) 619, Fig. 5.

Adsorption von Stickstoff und Kohlendioxyd.

Die Darstellung der Hydroxydpseudomorphose geschah nach der früher gegebenen Vorschrift aus kristallisiertem Eisen-(3)-sulfat von der durchschnittlichen Korngrösse 0·02 mm[1]) unter Anwendung der Aceton-Äther-Trocknung[2]). Ihr Wassergehalt erreicht dabei Werte, die zunächst zwischen 3 und 2 H_2O/Fe_2O_3 liegen können und sich bei anschliessender mehrstündiger Trocknung im Hochvakuum bei 132° 0·6 bis 0·5 H_2O/Fe_2O_3 nähern. In diesem Zustand wurde die Substanz geteilt, zur einen Hälfte unverändert (I), zur anderen Hälfte als ein im Achatmörser fein zerriebenes Pulver (II) in die Adsorptionsgefässe gefüllt. Die Präparate I werden als pseudomorph, die Präparate II sinngemäss als amorph bezeichnet, ohne Rücksicht darauf, ob sie im Verlauf ihrer Behandlung als röntgenographisch amorph oder kristallisiert erschienen.

An den Präparaten I und II wurde in gleicher Weise Stickstoff bei −77° (±0·5) und 1 Atm. adsorbiert, nachdem sie vor jeder einzelnen Messung zuerst bei 20°, dann bei 80°, 132°, 180°, 218° und zuletzt bei 302° 4 bis 8 Stunden abgepumpt worden waren. Bei dieser stufenweisen Erhitzung im Hochvakuum sank ihr Wassergehalt langsam von 0·6 H_2O/Fe_2O_3 auf $<$ 0·1 H_2O/Fe_2O_3 (300°); die letzten Wasserspuren entwichen erst zwischen 350° und 400°. Bis und mit 132° blieben die Präparate röntgenographisch amorph, über 200° begannen die Interferenzen von α-Fe_2O_3 aufzutreten. Trotz dieses mit steigender Temperatur rasch zunehmenden Kristallisationsvorganges blieb bei I die Pseudomorphose scharf erhalten, so dass man berechtigt war, bis und mit zum wasserfreien Oxyd die Unterscheidung pseudomorph und amorph zu machen.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass nach gleicher Vorbehandlung das Adsorptionsvermögen der amorphen durchwegs geringer als dasjenige der pseudomorphen Präparate ist. Diese Differenz wird mit zunehmender Entwässerung und Kristallisation immer geringer. Sie liegt jedoch auch nach dem Erhitzen auf 302° noch ausserhalb der Fehlergrenze. Man kann, um einen besseren Überblick zu bekommen, drei Abschnitte der Vorbehandlung unterscheiden: 1. Das Evakuieren bei Temperaturen bis 132° hat eine kontinuierliche Steigerung des Adsorptionsvermögens zur Folge, die bei II etwas ausgeprägter als

---

[1]) Mikrophotographien, Z. Elektrochem. **39** (1933) 189. [2]) Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 195.

Tabelle 1.

14·11 g Fe_2O_3 der pseudomorphen (I) und amorphen (II) Präparate adsorbierten bei $-77°$ und 1 Atm. v cm³ Stickstoff, wenn sie im Hochvakuum auf die Temperatur t erhitzt waren:

	$t°$	v cm³ I	v cm³ II	
1.	20	(51·2)*)	(26·6)*)	
		52·3	27·7	
		52·2	27·6	
		52·2	27·6	
	80	—	29·3	
	132	54·4	41·8	
		54·9	42·0	
		54·3	42·6	
			40·7	
		54·5	41·8	Mittel
2.	180	43·4	—	
		44·2	—	
	218	35·7	—	
		33·1	—	
		26·3	—	
3.	302	11·9	11·0	
		12·4	11·8	
		12·7	11·7	

*) Unmittelbar nach dem Einfüllen in das Adsorptionsgefäss.

bei I ist; bei I und II aber werden schliesslich trotz fortdauernden Erhitzens und Evakuierens Werte erhalten, die in verhältnismässig engen Grenzen um einen Mittelwert schwanken. Die Steigerung ist durch zunehmende Wasserabgabe bedingt, die ohne bedeutende Rekristallisation der Gerüstsubstanz stattfindet. Sie wird durch Wassersättigung wieder fast vollständig aufgehoben. In dem aktivierten Zustand bleiben die Präparate wochenlang stabil. 2. Beim Evakuieren und Erhitzen zwischen 132° und 300°, vor allem über 180°, nimmt das Adsorptionsvermögen in ziemlich grossen Sprüngen ab. Es ist in diesem Gebiet der rasch fortschreitenden Entwässerung und der nachweisbaren Rekristallisation schwerer, in angemessenen Zeiten einen einigermassen reproduzierbaren Zustand der Präparate zu erhalten. 3. Wenn die Präparate einmal 2 Stunden bei 302° evakuiert waren, nimmt bei Wiederholung dieser Behandlung das Adsorptionsvermögen jeweils um kleine Beträge wieder zu. Diese Steigerung ist durch weitere (geringe) Wasserabgabe bedingt. Die Zeiten des Abpumpens und Erhitzens bei 302° wurden bei I und II immer ganz gleich gehalten.

Geht man von einem im Sauerstoffstrom bei tagelangem Erhitzen auf 750° rekristallisierten Eisen-(3)-oxyd aus, dann wird dessen Adsorptionsvermögen durch Zerreiben merklich erhöht. Fig. 1 veranschaulicht den Gegensatz dieses Verhaltens zu dem beschriebenen Verhalten des pseudomorphen (wasserhaltigen) Eisenoxyds.

Das Mass für die Wirkungsweise des Zerreibens (prozentische Änderung des Adsorptionsvermögens) ist bei vollständig rekristallisierten Präparaten positiv, bei den pseudomorphen Präparaten negativ. Da die absolute Menge adsorbierten Stickstoffes bei 3 und 4 klein

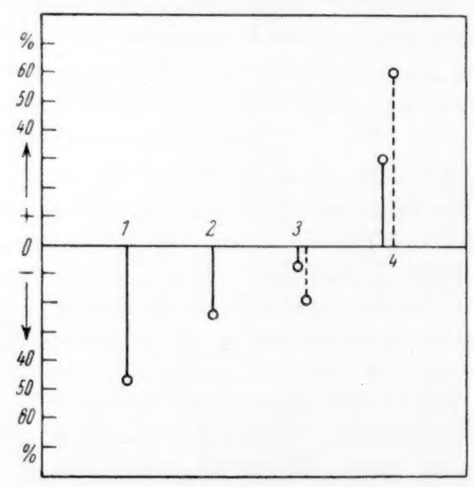


Fig. 1. 1. Pseudomorphes Eisen-(3)-oxyd (0·6 H_2O/Fe_2O_3) im Hochvakuum auf 20°, 2. auf 132°, 3. auf 302° erhitzt. 4. Bei 750° im Sauerstoffstrom rekristallisiertes, anschliessend bei 218° und 400° abgepumptes Eisen-(3)-oxyd. Die ausgezogenen Linien geben an, um wieviel Prozent das Adsorptionsvermögen der vier Präparate für Stickstoff (—77° und 1 Atm.) durch Kaltbearbeitung, d. h. durch Zerreiben im Achatmörser geändert wurde. Die punktierten Linien geben die entsprechenden Werte für Kohlendioxyd (0° und 1 Atm.) an denselben Präparaten an.

ist (2 bis 3 cm³ bei —77° und 1 Atm.), wurde an diesen auch die Adsorption von Kohlendioxyd gemessen (etwa 10 cm³ bei 0° und 1 Atm.), welche die Unterschiede im gleichen Sinne und ausserdem noch ausgesprochener zeigte.

Neben dem nach Gleichung (1) dargestellten pseudomorphen Eisen-(3)-hydroxyd wurde gleichzeitig Eisen-(3)-hydroxyd durch Fällung aus Eisen-(3)-salzlösungen dargestellt, nach

$$Fe^{3+} + 3\,OH^- \rightarrow [Fe(OH)_3]_{\text{amorph}}\,. \qquad (2)$$

Die genaue, schrittweise Wiederholung der beschriebenen Adsorptionsversuche mit solchen Präparaten ergab im allgemeinen dasselbe Bild. Bei zunehmender Entwässerung im Hochvakuum bis zu 132° nahm das Adsorptionsvermögen zuerst wieder bis zu einem Mittelwert zu, und bei höherer Erhitzung fiel es ebenfalls rasch ab. Die Differenzen zwischen den unzerriebenen und den zerriebenen Präparaten waren jedoch in dieser Reihe deutlich geringer als in der pseudomorphen Reihe; das gilt besonders für den Anfang, weniger für das Ende der Reihe (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Verminderung des Adsorptionsvermögens für Stickstoff (—77°, 1 Atm.) durch Zerreiben unter vergleichbaren Bedingungen (in Prozenten):

Nach dem Erhitzen im Vakuum bei	20°	132°	302°
pseudomorphes Oxyd	47	23	7
gefälltes Oxyd	21	13	5

Nach der Rekristallisation im Sauerstoffstrom bei 750° verwischen sich die Unterschiede von „pseudomorphem“ und „gefälltem“ Oxyd.

Die Unterschiede im Verhalten der intakten und der zerriebenen Pseudomorphose bleiben erhalten, wenn man aus dem Gebiet einfacher Oberflächenadsorption in das Gebiet der Kapillarkondensation übergeht[1]) (Fig. 2) und damit den Anschluss an die beschriebenen Befunde über die Gleichgewichtszusammensetzung in gesättigtem Wasserdampf sucht. Sie drücken sich zum Teil auch schon in denjenigen Werten der Adsorptionswärmen (Q) aus, welche für gleiche Oberflächenbelegung aus je zwei Adsorptionsisothermen bei zwei verschiedenen Temperaturen nach

$$\frac{d \ln p}{d T} = \frac{Q}{R T^2}$$

berechnet werden können[2]). In dem Entwässerungsbereich von 0·6 bis 0·4 H_2O/Fe_2O_3 (1, Tabelle 1) nimmt Q durchschnittlich um

[1]) Hückel, E., Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928), 277ff. Williams, A. M., Kapillarkondensation von SO_2 an Kohle bei —10°, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **37** (1916) 161. Benton, A. F., Drake, L. C., Kapillarkondensation von O_2 an Silberpulver bei —183°, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 258 (Fig. 1).

[2]) Freundlich, H., Kapillarchemie **1** (1930) 179. Taylor, H. S., Chem. Rev. **9** (1931) 31. Diskussion: Williams, A. M., Proc. Roy. Soc. Edinburgh **38** (1918) 23. Coolidge, A. S., J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1795.

10% zu. Die Werte für Q der pseudomorphen (I) Präparate sind nach dem Evakuieren bei 20° etwa 15%, nach dem Evakuieren bei 132° nur mehr etwa 5% höher als die entsprechenden Werte der pulverisierten amorphen (II) Präparate. In den Parallelversuchen mit den aus Lösungen gefällten Präparaten ist Q im zerriebenen und unzerriebenen Anteil praktisch gleich.

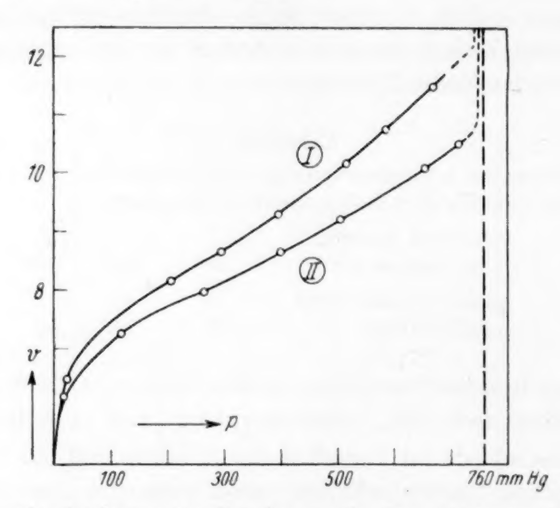


Fig. 2. Adsorptionsisotherme (p = Druck, v = ads. Gasvolumen in cm³ bei 0° und 1 Atm.) für CO_2 an pseudomorphem Eisen-(3)-oxyd, 0·5 H_2O/Fe_2O_3. Temp. —77°. I unzerriebener, II zerriebener Teil. v für gleiche Mengen Fe_2O_3 berechnet.

Folgerungen.

1. Die Befunde über die Gasadsorption stimmen mit den Befunden über die Zersetzung von in Wasser gelöstem Wasserstoffperoxyd an pseudomorphem Eisen-(3)-hydroxyd bzw. -oxyd überein, insofern als in beiden Fällen die Aktivität der pseudomorphen Substanz durch Zerreiben vermindert wird. Bei der Gasadsorption wird deutlicher als bei der Wasserstoffperoxydzersetzung, dass das Zerreiben nicht eine einfache Vergrösserung der Oberfläche durch Aufteilung der festen Phase zur Folge hat und dass die Verminderung der Aktivität auf einer strukturellen Veränderung der Substanz beruht. Diese Veränderung liegt in der Richtung einer teilweisen Stabilisierung. Je näher der Zustand eines Präparates schon dem stabilen Endzustand eines vollständig entwässerten und rekristallisierten Eisen-(3)-oxyds liegt, um so geringer kann die Differenz zwischen dem zerriebenen

und dem unzerriebenen Anteil nur mehr sein. Dass am stabilen Oxyd die entgegengesetzten Erscheinungen eintreten[1]), entspricht allen Vorstellungen, die wir uns über die Wirkung der Kaltbearbeitung an rekristallisierter Materie machen können; nur ist für den speziellen Fall nicht entschieden, wie weit die Erhöhung des Adsorptionsvermögens mit Kornzertrümmerung und wie weit sie mit Gitterdeformation zusammenhängt[2]).

2. Die Beispiele für einen Einfluss der Kaltbearbeitung auf chemische Eigenschaften fester Stoffe sind zahlreich und in der Literatur weit zerstreut[3]). Orangegelbes $\gamma\text{-}Fe_2O_3 \cdot H_2O$ geht beim Zermahlen in rotes $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ über[4]). Das Adsorptionsvermögen disperser Stoffe wie Silicagel[5]), Holzkohle[6]), Zinkoxyd, Chromoxyd[7]) und andere wird von dem Zerreiben zum Teil unabhängig, zum Teil abhängig im Sinne einer Verminderung oder Erhöhung gefunden. Die katalytische Aktivität bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd fällt beim Zerreiben von Kupferhydroxyd, das topochemisch aus Kupferoxalat oder Schönit dargestellt wurde; sie steigt beim Zerreiben von Kupferhydroxyd aus Malachit und basischem Kupfernitrat[8]). Die Mechanik des Pulverisierens im Mörser ist von Substanz zu Substanz verschieden; sie ist an sich kompliziert und nicht vollständig analysierbar[9]); ausserdem haben die hohen lokalen Druckwirkungen unkontrollierbare Wärmeeffekte zur Folge[10]). In vielen Fällen aber ist zunächst die Tatsache wichtig, dass überhaupt ein Einfluss des Zerreibens stattfindet oder ausbleibt. Das zitierte Beispiel des Kupferhydroxyds aus kristallisiertem Kupferoxalat einerseits und aus kristallisiertem

---

[1]) In gleicher Weise wird das Adsorptionsvermögen von hochgeglühtem Zinkoxyd für gelöste Farbstoffe durch Zerreiben gesteigert. Hüttig, G. F., Kantor, Marg., Z. analyt. Ch. **86** (1931) 95. [2]) Tammann, G., Metallographie. Polanyi, M., Naturwiss. **16** (1928) 285. Eckell, J., Der Einfluss der Kaltbearbeitung auf die katalytische Aktivität von Nickelblech bei der Äthylenhydrierung (mit Angaben neuerer Literatur), Z. Elektrochem. **39** (1933) 433. [3]) Tammann, G., Änderung der Farbe durch Kaltbearbeitung, Z. anorg. allg. Chem. **192** (1930) 245. [4]) Baudisch, O, Welo, L. A., Naturwiss. **21** (1933) 593. [5]) Freundlich, H., Kapillarchemie **1** (1930) 172. [6]) Baerwald, H., Ann. Physik (4) **23** (1907) 84. Besonders starke Verminderung des Adsorptionsvermögens von Holundermarkkohle für Luft beim Zerreiben. Hinweis auf analoge Effekte bei anderen Holzkohlearten. [7]) Hüttig, G. F., Kantor, Marg., Z. analyt. Ch. **86** (1931) 95. [8]) Kohlschütter, V., Nitschmann, H., Helv. chim. Acta **14** (1931) 1215, siehe besonders S. 1235. [9]) Hüttig, G. F., Kantor, Marg., Z. analyt. Ch. **86** (1931) 95, besonders S. 97. [10]) Schätzung lokaler Drucke beim Reiben in einer Reibschale bei Tafel, J., Ann. Physik **11** (1903) 613, 615.

basischem Kupfernitrat andererseits zeigt, dass bei einer solchen Prüfung unter Umständen sehr feine, chemisch wichtige Strukturunterschiede zum Vorschein kommen. Solche Strukturunterschiede können im Gebiet molekularer Dimensionen (Atomabstände, Gitterdurchbildung usw.) und gleichzeitig im Gebiet kolloider Dimensionen (Teilchengrösse, -form, -verknüpfung, Kapillarität usw.) liegen. Und so sind auch die in Tabelle 2 angegebenen Unterschiede zu deuten, welche zwischen den nach Gleichung (1) topochemisch dargestellten und den nach Gleichung (2) aus Lösung gefällten Eisen-(3)-oxyden bestehen. Diese Unterschiede sind reell und nicht etwa nur durch verschieden intensives Zerreiben bedingt. Sie können durch Variation bei der Darstellung der Präparate verstärkt werden. Bei dem im Raum eines Eisen-(3)-sulfatkristalles gebildeten Hydroxyd ist offenbar eine Struktur festgehalten, die etwas instabiler und infolgedessen empfindlicher gegen mechanische Beanspruchung der Substanz ist, als die Struktur in einem gelartig niedergeschlagenen Hydroxyd. Das ist bei topochemisch erhaltenen Reaktionsprodukten häufig der Fall[1]). Am ausgesprochendsten sind die Unterschiede bei den Eisen-(3)-hydroxyden, wenn frische, nicht unter $2\,H_2O/Fe_2O_3$ entwässerte Präparate verglichen werden[2]); mit zunehmender Entwässerung und Rekristallisation nehmen sie kontinuierlich ab und verschwinden sie schliesslich ganz. Hier kam es zunächst darauf an, die Existenz solcher durch topochemische Reaktionsweise bedingten Unterschiede qualitativ nachzuweisen.

3. Umgekehrt ist in der topochemischen Umsetzung kristallisierter Verbindungen die präparative Möglichkeit gegeben, disperse Stoffe von der Art des Eisen-(3)-hydroxyds mit grösseren strukturellen Verschiedenheiten darzustellen, als es durch Variation der Fällungsbedingungen in Lösung gelingt. Man kann so den Einfluss der strukturellen Verschiedenheiten im Gebiet atomarer und kolloider Dimensionen auf das chemische Verhalten disperser Stoffe leichter feststellen. Aber die aus den Adsorptionsisothermen der mit van der Waalsschen Kräften adsorbierten Gase berechneten Adsorptionswärmen reichen nicht weit genug, wenn man die energetischen Verhältnisse auf der Oberfläche solcher Präparate abtasten will. Es entsteht als nächste

[1]) Feitknecht, W., Topochemische Umsetzungen fester Stoffe in Flüssigkeiten, Fortschritte der Chemie, Physik und physk. Chemie , Bd. 21, Heft 2, S. 2 (Berlin 1930). [2]) Auf Grund der Versuche über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd.

Aufgabe, an ihnen die empfindlichere und mehr spezifische aktivierte Adsorption von Gasen und die zugehörigen Aktivierungsenergien über einen möglichst weiten Bereich der Oberflächenbelegung zu bestimmen[1]).

Experimentelles.

Pseudomorphes (röntgenographisch amorphes) Eisen-(3)-hydroxyd zerfällt unter Wasser über 50° rasch zu feinpulverigem kristallisiertem α-Fe_2O_3; tagelanges Erhitzen auf 150° im Vakuum zerstört jedoch seine pseudomorphe und röntgenographisch amorphe Beschaffenheit nicht[2]). Diese Erscheinung zeigt sehr deutlich, dass bei der Entwässerung von Eisen-(3)-hydroxyden bei höheren Temperaturen strukturelle Eigentümlichkeiten verloren gehen können, wenn nicht für rasche Abfuhr des Wassers gesorgt wird. Bei grösseren Mengen klumpiger Niederschläge ist diese Forderung nicht immer zu erfüllen; man erhält leicht aus ihnen strukturell uneinheitliche Präparate. Die Anwendung der Aceton-Äther-Trocknung, die gleich zu lockeren Pulvern führt, war deshalb als erste Trocknungsstufe im Rahmen dieser Untersuchung besonders erwünscht, obwohl sie einen geringen Kohlenstoffgehalt der Präparate mit sich bringt. Die weitere Entwässerung (unter $2\, H_2O/Fe_2O_3$) wurde dann immer so geleitet, dass der Wasserdampfdruck in der Apparatur nicht über 1 mm Hg stieg. Aus der Analyse der Präparate beim Einfüllen in die Adsorptionsgefässe ergab sich die jeweils vorliegende Fe_2O_3-Menge. Die Mengen adsorbierten Gases wurden auf gleiche Fe_2O_3-Mengen umgerechnet.

Die zur vollständigen Entwässerung über 300° evakuierten Präparate erlitten eine teilweise Zersetzung; sie nahmen nachträglich unter Farbänderung messbare Mengen Sauerstoff auf. Durch diese Wiederoxydation wurde ihr Adsorptionsvermögen für Stickstoff so wenig geändert, dass die Differenz des Adsorptionsvermögens der unzerriebenen und der zerriebenen Präparate und damit die Lage der entsprechenden Punkte in Fig. 4 unbeeinflusst blieb.

E. Wedekind und V. Jessen haben die magnetischen Eigenschaften von Eisen-(3)-hydroxyden und -oxyden gemessen, die in der hier beschriebenen Weise, d. h. durch Entwässerung im Hoch-

---

[1]) Taylor, H. S. und Mitarbeiter, Chem. Rev. **9** (1931) 1. Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 131. Taylor, H. S., Williamson, A. T., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 813. [2]) Kohlschütter, H. W., Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 189, besonders S. 197.

vakuum bei wechselnden Temperaturen dargestellt worden waren. Sie fanden eine Steigerung der Suszeptibilität mit steigender Entwässerungstemperatur und Ferromagnetismus bei den im Vakuum bei 440° vollständig entwässerten Oxyden[1]).

Dadurch dass sich in allen Versuchsreihen der unzerriebene (I) und der zerriebene (II) Teil der noch wasserhaltigen, bzw. der wasserfreien Oxyde von einem gemeinsamen Ausgangspräparat ableitete, fallen Zufälligkeiten bei der Darstellung als Ursachen für die Differenzen bei I und II fort. Natürlich verläuft die Entwässerung und die Rekristallisation in den beiden Teilen etwas verschieden. Man konnte das z. B. an der Änderung des spezifischen Volumens der Substanzen verfolgen; denn bei jeder Entwässerungsstufe, bei der genaue Adsorptionsmessungen angestellt werden sollten, musste die Volumenbeanspruchung der Präparate mit Hilfe von Helium neu bestimmt werden. Aber die Grössenordnung und vor allem der Sinn der Differenzen des Adsorptionsvermögens sind von den nur kleinen Differenzen der Sinterung bei I und II unabhängig. Das Gesamtbild der Fig. 1, mit etwas anderen Absolutwerten, resultierte auch dann, wenn das Zerreiben der Präparate erst nach dem Erreichen der einzelnen Entwässerungsstufen vorgenommen wurde.

Stickstoff verdiente trotz seiner geringeren Adsorbierbarkeit vor Kohlendioxyd den Vorzug. In 15 bis 30 Minuten stellten sich mit ihm bei −77° konstante, leicht reproduzierbare Werte ein. Die Einstellung bei Kohlendioxyd dauerte bei −77° oder 0° bis 36 Stunden und länger; ausserdem waren die Endwerte beinahe zu empfindlich abhängig von geringen Änderungen im Wassergehalt des Adsorbens[2]). Die längeren Einstellzeiten, der verhältnismässig grössere Einfluss der letzten Wasserreste und des mechanischen Zerreibens der Präparate auf die Adsorptionswerte für Kohlendioxyd als für Stickstoff deuten an, dass Kohlendioxyd im Gegensatz zu Stickstoff auch solche Bezirke der inneren Oberfläche erreicht, die über längere Diffusionswege zugänglich sind und deren Beschaffenheit beim Zerreiben der Substanz stärker als andere geändert wird.

Die Bestimmung jedes einzelnen Adsorptionswertes, auch jedes einzelnen Punktes der zur Berechnung von Adsorptionswärmen be-

---

[1]) Mitteilung in Z. anorg. allg. Chem. [2]) McGavack, J., Patrick, W. A., Wassergehalt und Adsorption bei Silicagel, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 958. Kistler, S. S., Kearby, K., The Nature of Residual Water in Activated Silica Gel, im Druck.

nutzten Isothermen, geschah mit Hilfe von Kurven der Adsorptionsgeschwindigkeit bei konstantem Druck und konstanter Temperatur[1]). Auf diese Weise liess sich immer leicht erkennen, ob die Adsorption an zwei Präparaten wirklich zwei verschiedenen Gleichgewichtszuständen zustrebte, oder ob verschiedene Endwerte nur durch verschiedene Adsorptionsgeschwindigkeiten vorgetäuscht waren. Fig. 3 enthält als Beispiel zwei Adsorptionsgeschwindigkeitskurven für Kohlendioxyd an einem hochgeglühten wasserfreien Oxyd

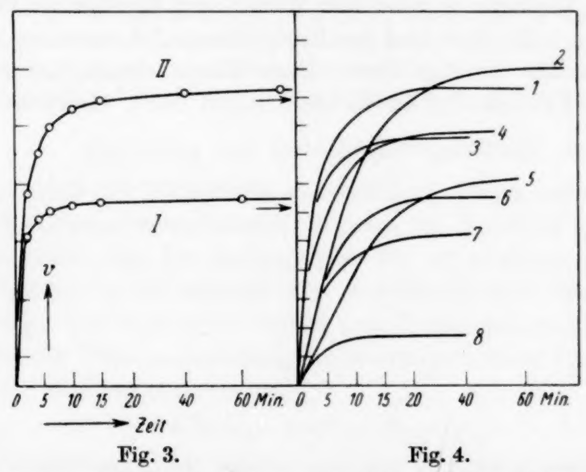


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. Adsorptionsgeschwindigkeitskurven für CO_2 an rekristallisiertem Fe_2O_3 bei 0° und 1 Atm. I unzerriebener, II zerriebener Teil, v = cm³ ads. Gas, für gleiche Mengen Fe_2O_3 berechnet.

Fig. 4. Adsorptionsgeschwindigkeitskurven für N_2 bei —77° und 1 Atm. an pseudomorphem Eisen-(3)-hydroxyd, bei 0·6 H_2O/Fe_2O_3 beginnend. 1 = 2 Stunden, 2 = 4 Stunden bei 132° evakuiert. 3 und 4 = 2 bzw. 4 Stunden bei 180° evakuiert. 5, 6, 7 = 1, 2 bzw. 3 Stunden bei 218° evakuiert. 8 = 6 Stunden bei 302° evakuiert; 0·09 H_2O/Fe_2O_3.

im zerriebenen (I) und unzerriebenen (II) Zustand; die Unterschiede beider Präparate drücken sich schon im Beginn der Adsorption aus und bleiben auch nach dem Übergang von der hohen Geschwindigkeit der ersten 15 Minuten zu der geringen Geschwindigkeit der nächsten Stunden bestehen. Fig. 4 gibt eine Übersicht über die Adsorptionsgeschwindigkeiten von Stickstoff an ein und demselben Präparat bei

[1]) Adsorptionsgeschwindigkeiten an dispersen Stoffen: McBain, J., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1.

zunehmender Entwässerung und Rekristallisation. Der Charakter der Kurven ändert sich dabei kaum; und auch ihre Lage zueinander kehrt in allen Versuchsreihen in derselben Weise wieder; es ist jedoch nicht leicht, sie eindeutig zu diskutieren, weil die Einflüsse zweier Faktoren auf die Adsorptionsgeschwindigkeit sich überschneiden, nämlich die Auflockerung des Präparates durch die Entwässerung und die Schrumpfung des Präparates durch die Rekristallisation.

Diese Versuche wurden mit Mitteln der Rockefeller Foundation (Fellowship 1933/1934) und des Frick Chemical Laboratory of Princeton University durchgeführt. Dem Leiter dieses Laboratoriums, Prof. H. S. Taylor, bin ich zu besonderem Dank verpflichtet.

Princeton, New Jersey (U.S.A.).

Über den nicht explosiv verlaufenden thermischen Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure.

Von

R. Meyer und H.-J. Schumacher.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 6. 34.)

Es wird der thermische Zerfall der N_3H in Quarz- und in Hartglasgefässen untersucht. Der Zerfall, der nach einer Reaktion erster Ordnung verläuft, ist heterogen. Vom Ausgangsprodukt zerfallen etwa 94% zu Stickstoff und Ammoniak, der Rest iu Stickstoff und Wasserstoff. Die Resultate werden diskutiert.

Einleitung und historischer Überblick.

Der Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure hängt sowohl hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit wie der Art der dabei auftretenden Produkte stark von den Bedingungen ab, unter denen er statthat.

Die älteste Arbeit stammt von Berthelot und Vieille[1]). Sie untersuchten den explosiven Zerfall von Ammoniumazid und fanden hierbei für die Zusammensetzung der Zerfallsprodukte Werte, die der folgenden Gleichung entsprechen:

$$2NH_4N_3 = 2NH_3 + H_2 + 3N_2.$$

Der Ammoniakanteil scheint also nur abzudissoziieren, wogegen der Säureanteil der vollständigen Zerlegung in elementaren Stickstoff und Wasserstoff unterliegt. Das entspricht auch den Resultaten einer demnächst erscheinenden[2]) Arbeit, die die Bestimmung der Bildungswärme behandelt, nach der die Explosion der freien gasförmigen Stickstoffwasserstoffsäure ausschliesslich Stickstoff und Wasserstoff ergibt.

Zu ganz anderen Ergebnissen führen die langsam verlaufenden Reaktionen. Oliveri und Mandala[3]) untersuchten den durch Platinmohr in wässeriger Lösung bedingten katalytischen Zerfall. Sie fanden eine monomolekulare Reaktion, die quantitativ nach der Gleichung

$$3N_3H = 4N_2 + NH_3$$

erfolgte. Es tritt also überhaupt kein freier Wasserstoff auf. Dieser

[1]) Berthelot u. Vieille, Ann. Chim. Physique (7) 2, 239. [2]) Günther, P. und Meyer, R., Z. physik. Chem. (B) erscheint demnächst. [3]) Oliveri und Mandala, Gazz. chim. Ital. 46 (1916) II, 137.

ist vielmehr quantitativ mit Stickstoff vereinigt als Ammoniak vorhanden. Die Verfasser nehmen folgende Primärreaktion an:

$$N_3H = NH + N_2.$$

Aus dem NH soll sich dann auf nicht näher angegebene Weise gemäss folgender Bruttoreaktion

$$3NH = NH_3 + N_2$$

Ammoniak bilden.

Gleu [1]) zersetzte Stickstoffwasserstoffsäure in wässeriger Lösung durch Bestrahlung mit Quecksilberlicht, Er fand als Reaktionsprodukt vorwiegend Hydroxylamin. Demnach wäre bei ihm, falls man den gleichen Primärvorgang annimmt, eine Folgereaktion des NH mit dem Lösungsmittel eingetreten:

$$NH + H_2O = NH_2OH.$$

In alkalischer Lösung scheint jedoch die Bildung von Hydrazin bevorzugt. Hierbei dürfte es sich infolge weitgehender elektrolytischer Dissoziation vorwiegend um eine Lichtabsorption durch das N_3-Ion handeln, über dessen Verhalten nach Lichtabsorption man jedoch, aus Mangel an experimentellen Daten über das Spektrum, wenig aussagen kann.

Das Auftreten des NH-Radikals bei der Zerfallsreaktion der Stickstoffwasserstoffsäure in saurer Lösung wird durch eine Arbeit von F. K. Schmidt [2]) ausserordentlich wahrscheinlich gemacht. Es ist ihm nämlich gelungen, die NH-Gruppe bei der Zerlegung der Stickstoffwasserstoffsäure mit konzentrierter Schwefelsäure in organischen Molekülen abzufangen. Bei Benzolzusatz erhielt er Anilin, und aus α-Ketosäuren konnte er α-Aminosäuren darstellen.

In der gasförmigen Phase haben Beckman und Dickinson [3]) den photochemischen Zerfall untersucht. Sie fanden für N_3H eine Lichtabsorption, die bei 2250 Å merklich wird und bei 1950 Å immer noch ansteigt. Sie arbeiteten dann mit der Linie 1990 Å eines kondensierten Aluminiumfunkens. Der Zerfall ging nicht einheitlich vonstatten. Etwa 73 % der Ausgangssubstanz führt zur Ammoniak- (bzw. Ammoniumazid-) Bildung, der Rest zerfällt in die Elemente (N_2 und H_2). Die Quantenausbeute zeigte sich druckabhängig, und zwar stieg sie von 1·7 bei kleinen Drucken bis auf 3·2 Mol/E bei 130 mm Queck-

[1]) Gleu, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 702. [2]) Schmidt, K. F., Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 704. [3]) Beckman und Dickinson, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1870; **52** (1930) 124.

silber an. In dem Mechanismus, den die Autoren mit Vorbehalt vorschlagen, gehen auch sie vom üblichen Primärvorgang:

$$N_3H + E = NH + H_2$$

aus. Das NH-Radikal hat dann zwei Möglichkeiten, weiterzureagieren:

$$NH + N_3H = H_2 + 2N_2 \quad (1)$$

$$NH + N_3H = N_2H_2 + N_2 \quad (2)$$

und hieran anschliessend:

$$N_2H_2 + N_3H = NH_3 + 2N_2.$$

Durch geeignete Wahl von (1) und (2) kann man dann die Versuchsresultate erklären.

Über den thermischen Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure lagen nur einige qualitative Versuche von RAMSPERGER[1]) vor, der nach homogenen monomolekularen Zerfallsreaktionen suchte. Er fand jedoch, dass der N_3H-Zerfall, übrigens im Gegensatz zu den organischen Aziden, stark wandabhängig ist, und gab infolgedessen die weitere Untersuchung auf. Der Zerfall vom Methyl-[2]) und Äthylazid[3]) ist in neuester Zeit eingehend untersucht worden; er verläuft homogen und monomolekular, doch ist die Zusammensetzung der Zerfallsprodukte so mannigfaltig, dass sich daraus für die Elementarprozesse kein eindeutiges Bild gewinnen lässt.

Die Versuche und die Diskussion der Versuchsergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun der thermische Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure genauer untersucht werden. RAMSPERGER hatte bei seinen Versuchen, die sich offenbar grösstenteils auf den Reaktionsanfang beschränken, angenommen, dass keine Druckänderung auftritt:

$$4N_3H = NH_4N_3 \text{ (fest)} + 4N_2.$$

Eine von uns ausgeführte Messung der Dampfdruckkurve des Ammoniumazids ergab aber schon bei 100° C einen Zersetzungsdruck von über 100 mm Quecksilber. Es war also auf jeden Fall, wie die Reaktion auch verlaufen sollte, eine Druckänderung zu erwarten. Infolgedessen war es geboten, die Reaktion durch Druckmessungen zu verfolgen. Der verschiedenen Zerfallsmöglichleiten wegen wurde bei der Apparatur eine Prüfung auf die Zusammensetzung der Zerfallsprodukte vorgesehen.

---

1) RAMSPERGER, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2134. 2) RAMSPERGER, loc. cit. 3) LEERMAKERS, I. A., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2719.

Apparatur.

Das Reaktionsgefäss *RG* (Fig. 1) war ein zylindrisches Gefäss aus Hartglas von etwa 300 cm³ Inhalt. In das Innere ragte ein eingeschmolzenes Schutzrohr für ein Thermoelement (*TE*). Eine Kapillarleitung führte zu einem Quarzspiralmanometer *M* als Nullinstrument für die Druckmessungen und zu einem Glasventil (V_1), das den Abschluss gegen den übrigen Teil der Apparatur bildete. Zur Heizung auf die erforderlichen Temperaturen (über 300° C) diente ein elektrisch geheizter Aluminiumblockofen *O*. Er war an der einen Schmalseite

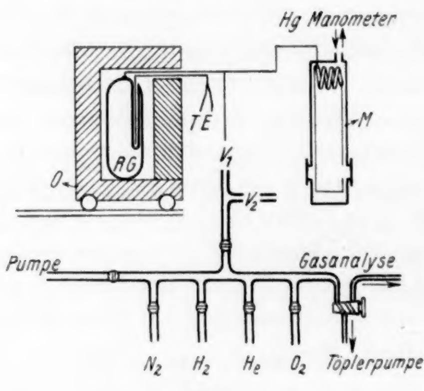


Fig. 1.

durch einen Diatomitstein verschlossen und liess sich nach dessen Entfernung auf einer Schiene zur Seite rollen. Das Reaktionsgefäss konnte dann in andere Temperaturbäder gebracht werden.

Bei 0° C ist der Zersetzungsdruck vom Ammoniumazid praktisch gleich Null, bei der Temperatur der flüssigen Luft, die durch ein Sauerstofftensionsthermometer bestimmt wurde, ist auch der des Ammoniaks bzw. der unzersetzten Stickstoffwasserstoffsäure gleich Null, so dass am Manometer der Gesamtdruck der jeweils nicht kondensierten Gase (also Stickstoff + Wasserstoff) gemessen werden konnte.

Ausserhalb des Abschlussventils V_1 war ein Dreiwegehahn angeschmolzen, durch den eine Probe des über der flüssigen Luft befindlichen Gasgemisches mit Hilfe einer Töpler-Pumpe abgepumpt und zur Bestimmung des H_2/N_2-Verhältnisses in eine Gasbürette übergedrückt werden konnte. Die Bestimmung erfolgte mit Sauerstoffzusatz in einer Explosionspipette.

Die sonstige Versuchsanordnung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Zum Abschliessen des Reaktionsgefässes und der N_3H-Vorratskugel dienten Glasventile (V_1 und V_2) nach BODENSTEIN, da Stickstoffwasserstoffsäure Hahnfett angreift und hierdurch die Versuchsresultate möglicherweise gefälscht werden können. In der übrigen Apparatur wurden Fetthähne benutzt.

Die Stickstoffwasserstoffsäure wurde durch Einwirken von reiner konzentrierter Schwefelsäure oder von Stearinsäure auf reinstes Natriumazid hergestellt und zur Reinigung noch mehreremale destilliert. Einzelheiten hierüber finden sich in der eingangs erwähnten Arbeit von GÜNTHER und MEYER. Für die Verwendbarkeit bei reaktionskinetischen Messungen ist jedoch zu bemerken, dass die aus reinster Stearinsäure entwickelten Vorräte eine weniger gute Reproduzierbarkeit aufwiesen als die mit Schwefelsäure entwickelten.

Die Zusatzgase wurden in der üblichen Art dargestellt bzw. gereinigt. Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, durch eine Schwefelsäure-Waschflasche geleitet und dann über auf 400° geheizte Kupfernetzspiralen von Sauerstoff befreit; Sauerstoff (zur Gasanalyse) und Wasserstoff wurden elektrolytisch hergestellt. Beimengungen von H_2 bzw. O_2 wurden dann über Palladiumasbest bei 300° zu Wasser verbrannt und dieses mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt. Helium stammte aus einer Bombe und wurde über mit flüssiger Luft gekühlter Absorptionskohle gereinigt.

Versuchsergebnisse[1]).

Die Versuche ergaben, dass der thermische Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure fast quantitativ zur Ammoniakbildung führt. Die Bruttoreaktion wäre also

$$3N_3H = NH_3 + 4N_2. \qquad \text{(I)}$$

Dem entsprechen folgende Versuchsergebnisse:

1. Falls Reaktion (I) für den Reaktionsverlauf exakt gilt, dann muss die Gesamtdruckzunahme bis zur Beendigung der Reaktion 66 % des Einlassdruckes betragen, entsprechend der von der Gleichung geforderten Molzahländerung von 3 auf 5. Dieser Wert wurde im allgemeinen nur bei Versuchen mit Fremdgaszusatz gefunden, da dann

[1]) Es wurden über 50 Versuche ausgeführt. Es können hier jedoch nur die Resultate wiedergegeben werden, da nach Fertigstellung der Arbeit die die Ausarbeitung und die Versuchsprotokolle enthaltende Mappe aus dem Institut entwendet wurde.

die Kapillarleitung mit inertem Gas gefüllt war, das eine Diffusion und Kondensation von Ammoniumazid, die sonst stets in geringem Masse statthatte, in die kalten Teile der Leitungswege verhinderte. Die dadurch bedingten Druckverluste bei Versuchen ohne Fremdgas betrugen bis zu 6 %.

2. Die nach Abbrechen des Versuches bei Abkühlung des Reaktionsgefässes auf 0° bzw. –185° gemessenen Drucke entsprachen recht gut den nach dem Stand des Versuchs zu erwartenden Werten.

3. Die gasanalytische Bestimmung der Zusammensetzung der über der flüssigen Luft nicht kondensierten Gase ergab einen Wasserstoffgehalt von höchstens 2 %. Wegen des geringen Wasserstoffgehaltes wurde das Stickstoff—Wasserstoff—Sauerstoff-Gemisch am fortwährend laufenden Zündfunken vorbeigeführt. Ein Blindversuch zeigte keine entsprechende Druckabnahme, die etwa durch NO-Bildung hätte eintreten können.

4. Bei einem Versuch wurde auch eine Prüfung auf Hydrazin vorgenommen, indem nach Beendigung des Versuches die Gase durch ein in flüssiger Luft befindliches U-Rohr abgepumpt wurden. Das in Wasser aufgenommene Kondensat wurde mit einer Spur Jod versetzt. Es ergab sich sofort die Jodstärke-Blaufärbung. Es waren also keine reduzierenden Substanzen im Kondensat enthalten.

Der thermische Zerfall als solcher wurde in einem Temperaturgebiet von 306° bis 330° C und einem Druckgebiet von 200 bis 30 mm Quecksilber untersucht. Zur Ermittlung des Wandeinflusses wurde bei gleicher Gefässform das Material (Hartglas und Quarz) und bei gleichem Material das Verhältnis von Oberfläche zum Volumen geändert.

Als Resultat ergab sich, dass der Reaktionsverlauf weitgehend durch eine Reaktion erster Ordnung dargestellt werden kann. Die Halbwertszeit betrug bei 330° C im Hartglasgefäss etwa 12 Minuten. Die Versuche waren insbesondere, wenn vorher Luft in das Reaktionsgefäss gedrungen war, hinsichtlich der Geschwindigkeitskonstanten nicht gut reproduzierbar. Lediglich die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte war in allen Fällen innerhalb der Versuchsfehler die gleiche. Oberflächengefässe, bei denen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen durch Einbringen von Hartglasrohren um den Faktor 8 erhöht wurde, zeigten eine Geschwindigkeitserhöhung etwa auf das fünffache; doch streuten gerade hier die Werte sehr stark. Im Quarzgefäss liefen die Versuche etwa dreimal so langsam wie die ent-

sprechenden im Hartglasgefäss. Der Temperaturkoeffizient war in den einzelnen Gefässen verschieden, doch streuten die einzelnen Werte der Konstanten zu stark, um zur Bestimmung der Aktivierunsgwärme die genügende Grundlage zu geben. Der Temperaturkoeffizient für je 10° betrug 1·5 bis 2 im Hartglasgefäss. Ein Zusatz der Fremdgase He, H_2 und N_2 hatte keinen Einfluss. Versuche mit sehr geringem N_3H- und kleinem Totaldruck liefen im allgemeinen etwas schneller als die sonstigen Versuche.

Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Zusammenfassend lässt sich folgendes sagen: der nichtexplosive thermische Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure setzt bei Temperaturen oberhalb 250° C mit messbarer Geschwindigkeit ein. Er ist weitgehend heterogen. Die Zerfallsprodukte sind zu mindestens 94 % NH_3 und N_2, und nur etwa 6 % der Säure sind zu N_2 und H_2 zerfallen. Die Reaktion lässt sich durch geringe Verunreinigung stark katalysieren, was leicht zu Explosionen Anlass gibt. Das Geschwindigkeitsgesetz ist das einer Reaktion erster Ordnung.

Als Schema möchten wir ein solches vorschlagen, das dem für den photochemischen Zerfall[1]) geltenden bei entsprechender Wahl der Konstanten weitgehend analog ist:

$$N_3H \text{ (Wand)} = NH + N_2 \quad (1)$$

$$NH + N_3H = N_2H_2 + N_2 \quad (2)$$

$$NH + N_3H = 2N_2 + H_2 \quad (3)$$

$$N_2H_2 + N_3H = NH_3 + N_2 \quad (4)$$

Reaktion (1), die eine Wandreaktion sein soll, ist hierbei geschwindigkeitsbestimmend und gibt Anlass, dass der Zerfall einer Gleichung erster Ordnung folgt. Die daran anschliessenden Folgereaktionen (2), (3) und (4) muss man annehmen, da es nicht möglich ist, durch eine einzige einfache Reaktion zur Bildung von Ammoniak zu gelangen. Reaktion (3) verläuft, wie aus den geringen H_2-Gehalten der Zerfallsprodukte folgt, entsprechend seltener als Reaktion (2). Der sterische Faktor für Reaktion (3) muss sehr viel grösser sein (um mehr als das zehnfache) als der der Reaktion (2).

Rechnet man für den Primärvorgang die Wärmetönung aus unter Benutzung des neu bestimmten Wertes für die Bildungswärme von N_3H[2]) und der Dissoziationswärmen von NH, N_2 und H_2, so erhält

[1]) Beckman und Dickinson, loc. cit. [2]) Günther, P. und Meyer, R., Z. physik. Chem. (B) erscheint demnächst.

man einen Wert von +18 kcal. Der Primärvorgang erscheint also selbst schon exotherm. Für die Dissoziationswärme von NH ist hierbei ein Wert von 83 kcal in Rechnung gestellt, der sich aus der Bildungswärme von NH_3 ergibt unter der Voraussetzung, dass alle H-Atome am N gleich fest gebunden sind.

Die tatsächlich gefundene Aktivierungswärme scheint im wesentlichen der Reaktion (1) zuzukommen, die ja geschwindigkeitsbestimmend ist. Der exotherme Wert für die Wärmetönung des Primärvorgangs bietet eine Erklärungsmöglichkeit für die leichte Katalysierbarkeit des Zerfalls.

Zum Schluss seien uns noch einige allgemeine Bemerkungen über das Arbeiten mit der Stickstoffwasserstoffsäure gestattet. Die Stickstoffwasserstoffsäure scheint sich bei Zimmertemperatur im gasförmigen und auch im flüssigen Zustand bei Vermeidung von starken Erschütterungen sehr lange halten zu können. Es zeigen sich jedoch Alterungserscheinungen derart, dass die thermische Zerfallsgeschwindikeit einer Säure, die mehrere Monate in einem Glasgefäss aufbewahrt war, langsamer wird; andererseits zeigt der gealterte Vorrat eine grössere Neigung zum explosiven Zerfall.

Unter gewissen Bedingungen treten äusserst heftige Explosionen auf; besonders häufig, wenn man von der wenig gekühlten Flüssigkeit plötzlich abpumpt, oder wenn die Flüssigkeit ohne langsamen Übergang stark gekühlt wird, und schliesslich, wenn eine grössere Menge Sauerstoff schnell in das Vorratsgefäss eindringt. Bisweilen explodierte der Vorrat auch, ohne dass man dafür einen Grund angeben konnte. Auf jeden Fall kann nicht genug davor gewarnt werden, ohne geeigneten Schutz mit der Säure zu arbeiten.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Über das Sedimentationsgleichgewicht von anorganischen Salzen in der Ultrazentrifuge.

Von

Kai O. Pedersen.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala, Schweden.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 34.)

Mit einer SVEDBERGschen Ultrazentrifuge sind die Sedimentationsgleichgewichte von $CsCl$, CsJ, KJO_3, $LiJO_3$, $TlNO_3$, CdJ_2 und $HgCl_2$ studiert worden. Eine thermodynamische Behandlung des Sedimentationsgleichgewichtes für Nichtelektrolyte und Elektrolyte wird gegeben.

J. W. GIBBS[1]) hat im Jahre 1876 die Bedingungen, die bei Sedimentationsgleichgewicht im Gravitationsfeld erfüllt sein müssen, hergeleitet. Später haben GOUY und G. CHAPERON[2]) unabhängig von GIBBS ausgerechnet, ein wie grosser Konzentrationsunterschied zwischen Oberfläche und Boden im Schwerefelde zu erwarten wäre, wenn ein 100 m hoher Zylinder mit Lösungen von CdJ_2, $NaNO_3$, $NaCl$ und Rohrzucker gefüllt ist. Sie haben dabei gefunden, dass die Konzentrationsänderung sehr klein sein muss (bei CdJ_2 etwa 8 %, bei $NaCl$ nur 0·05 %), und sie schreiben, dass die Einstellung wahrscheinlich sehr viel Zeit in Anspruch nehmen würde, so dass die Versuchsbedingungen für die eventuelle Nachprüfung dieses Rechnungsergebnisses sehr ungünstig seien. R. C. TOLMAN[3]) hat noch später eine spezielle Zentrifuge konstruiert, mit der er die Spannungsdifferenz studiert hat, die zwischen zwei Punkten mit verschiedenen Abständen vom Rotationszentrum entsteht, wenn man eine Elektrolytlösung zentrifugiert. Er misst nur den Spannungsunterschied, wenn die Zentrifuge gerade mit konstanter Geschwindigkeit geht, und berechnet daraus die Überführungszahlen der entsprechenden Salze.

---

[1]) GIBBS, J. W., Trans. Conn. Acad. **3** (1876) 108 oder „The scientific Papers of J. W. GIBBS“ **1** (London 1906) 144 bis 150. [2]) GOUY und CHAPERON, Ann. Chim. Physique (6) **12** (1887) 384 bis 393. [3]) TOLMAN, R. C., Pr. Am. Acad. Art and Science **46** (1910) 109 und J. Amer. chem. Soc. **33** (1911) 122; daselbst ausführliche Literaturzitate.

Das Gleichgewicht, das sich im Zentrifugalfelde zwischen Sedimentation und Diffusion einer kolloiden Partikel einstellt, hat SVEDBERG kinetisch[1]) und thermodynamisch[2]) hergeleitet. A. TISELIUS[3]) hat später die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von kolloiden Lösungen auf Grund von Messungen mit der Ultrazentrifuge erweitert. Seitdem sind eine ganze Menge von Sedimentationsgleichgewichten von Proteinen von SVEDBERG und Mitarbeitern[4]) studiert worden, bis jetzt aber nur von hochmolekularen Substanzen[5]). SVEDBERG hat jedoch schon in seinem Nobelvortrag[6]) 1927 folgendes ausgesprochen: „Ich hoffe mit Hilfe einer neuen Ultrazentrifuge das Kraftfeld noch weiter steigern zu können, wodurch es möglich wäre, die Bestimmungen mit der Zentrifugiermethode anzuknüpfen an die gebräuchlichen Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen, die auf Grund der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt werden.“ Man konnte damals über eine Zentrifugalkraft von 100000mal der Schwere disponieren. Seitdem hat SVEDBERG seine Methode sehr verbessert und verfeinert, so dass man heute Zentrifugalfelder bis 400000mal der Schwere verwenden kann, und im Laufe des Jahres hofft er das Zentrifugalfeld noch zu verdoppeln[4]).

I.

Wir wollen jetzt die Bedingungen für Gleichgewicht im Zentrifugalfeld untersuchen. Es werden dabei die folgenden Bezeichnungen verwendet:

M = Molekulargewicht.
μ_i = chemisches Potential des Stoffes i.
Φ = Zentrifugalpotential.
N_i = Molenbruch des Stoffes i.
V = partielles molares Volumen.
v = partielles spezifisches Volumen.
f = Aktivitätskoeffizient.
$f_{\pm}$ = mittlerer Ionenaktivitätskoeffizient.

---

1) SVEDBERG, ZSIGMONDY-Festschrift, Erg.-Bd. der Kolloid-Z. **36** (1925) 53. 2) SVEDBERG, Z. physik. Chem. **121** (1926) 65. 3) TISELIUS, A., Z. physik. Chem. **124** (1926) 449. 4) SVEDBERG, Kolloid-Z. **67** (1934) 2 und Naturwiss. **22** (1934) 225; daselbst weitere Literatur. 5) Eine Ausnahme bilden jedoch einige Versuche von NICHOLS, J. B., Nature S. 841 (31. Mai 1930), Physics **1** (1931) 254 und einige unveröffentlichte Versuche von O. QUENSEL. 6) SVEDBERG, Kolloid-Beih. **26** (1927) 232.

ϱ_i = spezifisches Gewicht des Stoffes i $(=1/v_i)$.

ϱ_x = spezifisches Gewicht der Lösung im Abstand x von der Rotationsachse.

ω = Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge.

x = Abstand vom Rotationszentrum.

R, T und P haben die gewöhnlichen Bedeutungen.

Die Indices α und β entsprechen Punkten in der Zelle mit verschiedenem Abstand vom Rotationszentrum.

J. W. GIBBS[1]) hat als die notwendige und genügende Bedingung für das Gleichgewicht im Gravitationsfeld bei konstanter Temperatur gefunden, dass für jede unabhängig variable Komponente gilt

$$\mu_1 + M_1 \cdot \Phi = \text{const usw.} \tag{1}$$

Bei Differenzierung der Gleichung (1) bekommt man

$$d\mu_1 + M_1 \cdot d\Phi = 0 \text{ usw.} \tag{2}$$

Für $d\mu_1$ bekommt man

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T, N_1 \ldots N_i} \cdot dP + \sum_i \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_i}\right)_{T, P} \cdot dN_i \text{ usw.} \tag{3}$$

Nun gilt aber allgemein

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T, N_1 \ldots N_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_1}\right)_{T, P, N_2 \ldots N_i} = V_1 \text{ usw.;} \tag{4}$$

Gleichung (2) wird dann

$$V_1 \cdot dP + \sum_i \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_i}\right)_{T, P} \cdot dN_i + M_1 \cdot d\Phi = 0 \text{ usw.} \tag{5}$$

Die GIBBS-DUHEM-MARGULESsche Gleichung sagt aber

$$\sum_i \sum_j N_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T, P} \cdot dN_j = 0\,. \tag{6}$$

Multipliziert man dann (5) mit N_i und addiert sämtliche Gleichungen, so bekommt man

$$\sum_i N_i \cdot V_i \cdot dP + \sum_i N_i \cdot M_i \, d\Phi = 0\,. \tag{7}$$

Löst man diese Gleichung nach dP auf und führt in die Gleichung (5) ein, so folgt

$$\sum_i \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_i}\right)_{T, P} \cdot dN_i + \left[M_1 \div V_1 \cdot \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i V_i}\right] d\Phi = 0 \text{ usw.} \tag{8}$$

[1]) GIBBS, J. W., Loc. cit., Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **1**, 146. Siehe auch GUGGENHEIM, E. A., Modern Thermodynamics by the Methods of WILLARD GIBBS. London 1933. S. 153.

Diese Gleichung ist ganz allgemein gültig für das Sedimentationsgleichgewicht einer völlig unabhängig variablen Komponente bei konstanter Temperatur. Für eine ideale Lösung gilt aber

$$\sum_i \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_i}\right)_{T,P} \cdot dN_i = RT \cdot d\ln N_1 \text{ usw.} \tag{9}$$

und für nichtideale Lösungen

$$\sum_i \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_i}\right)_{T,P} \cdot dN_i = RT \cdot d\ln N_1 f_1 \text{ usw.}, \tag{10}$$

wo f den Aktivitätskoeffizient bedeutet. Dieser muss bei denselben Bedingungen, die in dem entsprechenden Punkt der Zelle herrschen, bestimmt worden sein, d. h. in einer Lösung mit derselben Zusammensetzung, Temperatur und hydrostatischem Druck.

Für eine ideale Lösung hat man dann folgende allgemeine Gleichung

$$RT \cdot d\ln N_1 + \left[M_1 - V_1 \cdot \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i \cdot V_i}\right] d\Phi = 0 \text{ usw.} \tag{11}$$

Für eine ideale binäre Lösung ($N_1 + N_2 = 1$) kann man z. B. eine dieser Gleichungen integrieren, wenn die Kompressibilität vernachlässigt werden kann. Gleichung (11) kann nämlich umgeschrieben werden

$$-\frac{d\Phi}{RT} = \frac{d\ln N_1 \cdot (N_1 V_1 + N_2 V_2)}{M_1 \cdot N_2 V_2 - V_1 \cdot N_2 M_2} = \frac{dN_1}{M_1 V_2 - M_2 V_1} \cdot \left(\frac{V_1}{N_2} + \frac{V_2}{N_1}\right)$$

$$= \frac{dN_1}{M_1 V_2 - M_2 V_1} \cdot \left(\frac{V_1}{1 - N_1} + \frac{V_2}{N_1}\right).$$

Durch Integration bekommt man

$$-(M_1 V_2 - M_2 V_1) \frac{\Phi_\beta - \Phi_\alpha}{RT} = -V_1 \ln \frac{N_2^\beta}{N_2^\alpha} + V_2 \cdot \ln \frac{N_1^\beta}{N_1^\alpha}$$

oder

$$-M_1 \cdot \left(1 - \frac{M_2}{V_2} \cdot \frac{V_1}{M_1}\right) \cdot \frac{\Phi_\beta - \Phi_\alpha}{RT} = \ln \frac{N_1^\beta}{N_1^\alpha} - \frac{V_1}{V_2} \cdot \ln \frac{N_2^\beta}{N_2^\alpha}.$$

Im Schwerfeld ist $\Phi_\beta - \Phi_\alpha = g(h_\beta - h_\alpha)$, im Zentrifugalfeld aber $\Phi_\beta - \Phi_\alpha = -{}^1/_2\, \omega^2 (x_\beta^2 - x_\alpha^2)$. Für das Molekulargewicht bekommt man also

$$M_1 = \frac{2RT[\ln N_1^\beta/N_1^\alpha - V_1/V_2 \ln N_2^\beta/N_2^\alpha]}{(1 - v_1 \cdot \varrho_2)\, \omega^2 (x_\beta^2 - x_\alpha^2)}. \tag{12}$$

In dieser Gleichung bedeutet ϱ_2 den reziproken Wert des partiellen spezifischen Volumens der Komponente (2) bei derselben Konzentration, Temperatur und Druck wie in der Zelle.

Dieser Ausdruck kann aber vereinfacht werden, indem man sich erinnert, dass $\frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i \cdot V_i} = \varrho_x$, wo ϱ_x das spez. Gewicht der Lösung in der Zelle im Abstand x von der Rotationsachse bedeutet. Eine Integration von (11) gibt uns unter dieser Voraussetzung

$$M_1 = \frac{2RT \cdot \ln N_1^\beta / N_1^\alpha}{(1 - v_1 \cdot \varrho_x)\, \omega^2 (x_\beta^2 - x_\alpha^2)}. \quad (13)$$

Ersatz von N_β / N_α durch C_β / C_α (wo dieses erlaubt ist) liefert die von SVEDBERG[1]) hergeleitete Gleichung

$$M = \frac{2RT \ln C_\beta / C_\alpha}{(1 - v \cdot \varrho_x)\, \omega^2 (x_\beta^2 - x_\alpha^2)}. \quad (14)$$

Für die nichtideale Lösung lautet die Gleichung

$$RT d \ln N_1 f_1 + [M_1 - V_1 \cdot \varrho_x]\, d\Phi = 0 \quad \text{usw.} \quad (15)$$

Für eine binäre nicht ideale Lösung bekommt man deshalb für Nichtelektrolyte, wenn man die Kompressibilität und die Variation von V mit der Konzentration vernachlässigt

$$M_1 = \frac{2RT}{(1 - v_1 \cdot \varrho_x)\, \omega^2 (x_\beta^2 - x_\alpha^2)} \cdot \left[\ln \frac{N_1^\beta}{N_1^\alpha} + \ln \frac{f_1^\beta}{f_1^\alpha}\right], \quad (16)$$

was gleich dem von TISELIUS[2]) hergeleiteten Ausdruck gesetzt werden kann

$$M = \frac{2RT \ln a_\beta / a_\alpha}{(1 - v \cdot \varrho_x)\, \omega^2 (x_\beta^2 - x_\alpha^2)}, \quad (17)$$

wo a die Aktivität des Stoffes bedeutet.

Wenn V mit der Konzentration variiert, wird die Formel etwas komplizierter, und es ist nicht erlaubt für die Aktivitätskoeffizienten die Werte einzuführen, die bei Atmosphärendruck bestimmt sind. Wir können aber, wenn wir die Variation von V mit der Konzentration kennen, die f-Werte für Atmosphärendruck auf den Versuchsdruck umrechnen, denn es gilt

$$\frac{d \ln f}{dP} = \frac{V_C - V_0}{RT}, \quad (18)$$

wo V_C das partielle molare Volumen bei der Konzentration c und V_0 dasselbe bei unendlicher Verdünnung bedeutet. Es fehlen aber in der Literatur Präzisionsbestimmungen der Dichte für die meisten Salze, so dass man kaum genügend zuverlässige Werte für $(V_C - V_0)$ bekommen kann. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass dieses Korrektionsglied für das Molekulargewicht weniger als 2% (wahrscheinlich

[1]) SVEDBERG, ZSIGMONDY-Festschrift, Erg.-Bd. der Kolloid-Z. **36** (1925) 53 und Z. physik. Chem. **121** (1926) 65. [2]) TISELIUS, loc. cit.

viel weniger) ausmacht, wenn man mit Lösungen von etwa 0·1 mol. und mit den Versuchsbedingungen, die in dieser Arbeit verwendet sind, arbeitet.

Bisher haben wir nur die Gleichungen für Nichtelektrolyte studiert, und zwar nur wo die einzelnen Komponenten voneinander unabhängig variieren können. Gehen wir zu Elektrolyten über, so ist dies nicht länger der Fall, denn in jedem Punkt muss hier die Bedingung der Elektroneutralität erfüllt sein. Dies bedeutet aber, dass die Verteilung eines Ions im Gravitations- oder Zentrifugalfeld eine andere ist als die einer gleich schweren und gleich grossen ungeladenen Partikel. So müssen z. B. die Konzentrationsverteilungen für Cs^+ und Cl^- dieselben sein, wenn man eine Lösung von $CsCl$ zentrifugiert. Dies ist aber nur möglich, wenn es einen elektrischen Potentialgradient dE in der Lösung gibt, der den Konzentrationsgradienten des Cs^+ vermindert und den des Cl^- vergrössert. Dieser Potentialgradient hat beim Gleichgewicht gerade die Grösse, die das Potential Null gibt, wenn man während der Zentrifugierung mittels zweier reversibler Cl-Elektroden misst.

Wir können also für einen n, m-valenten Elektrolyten schreiben:
für das Kation:

$$RT\cdot d\ln N_1\cdot f_1^+ + n\cdot 10^7\cdot F\cdot dE + [M_1^+ - V_1^+\cdot \varrho_x]d\Phi = 0, \tag{19}$$

für das Anion:

$$RT\cdot d\ln N_1\cdot f_1^- - m\cdot 10^7\cdot F\cdot dE + [M_1^- - V_1^-\cdot \varrho_x]d\Phi = 0 \tag{20}$$

und bekommen durch Elimination von dE

$$RT\cdot (m\cdot d\ln N_1\cdot f_1^+ + n\cdot d\ln N_1\cdot f_1^-) + m[M_1^+ - V_1^+\cdot \varrho_x]d\Phi + n[M_1^- - V_1^-\cdot \varrho_x]d\Phi = 0,$$

das ist aber gleich

$$(n+m)\cdot RT\cdot d\ln N_1\cdot f_{1\pm} + [M_1 - V_1\cdot \varrho_x]\cdot d\Phi = 0. \tag{21}$$

Durch Integration (unter Vernachlässigung des Kompressibilitätseffektes), und wenn man annimmt, dass V konstant ist (unabhängig von der Konzentration), bekommt man für ein n, m-valentes Salz einen ähnlichen Ausdruck wie (16), nämlich

$$M_1 = \frac{2\,RT(m+n)}{(1-v_1\cdot \varrho_x)\,\omega^2(x_\beta^2 - x_\alpha^2)}\left[\ln\frac{N_1^\beta}{N_1^\alpha} + \ln\frac{f_{1\pm}^\beta}{f_{1\pm}^\alpha}\right]. \tag{22}$$

Diese Gleichung können wir für nichtkonzentrierte Lösungen (wie in den später mitgeteilten Versuchen) etwas vereinfachen:

$$M = \frac{2\,RT(m+n)}{(1-v\cdot \varrho)\,\omega^2(x_\beta^2 - x_\alpha^2)}\cdot\left[\ln\frac{C_\beta}{C_\alpha} + \ln\frac{f_{\beta\pm}}{f_{\alpha\pm}}\right], \tag{23}$$

indem ϱ hier das spez. Gewicht der Anfangslösung bedeutet und C die molare Konzentration im Liter. (Der Aktivitätskoeffizient $f_{\pm}$ hat natürlich einen verschiedenen Wert, je nachdem die eine oder die andere Konzentrationsskala gewählt ist.) Wir wollen die Gleichung (23) für die Ausrechnung der Versuchsresultate verwenden.

Die Gleichung (22) können wir umschreiben und bekommen dadurch:

$$\ln \frac{f_{1\pm}^{\beta}}{f_{1\pm}^{\alpha}} = \frac{M(1 - v_1 \cdot \varrho_x)\,\omega^2 (x_\beta^2 - x_\alpha^2)}{2\,RT(m+n)} - \ln \frac{N_1^{\beta}}{N_1^{\alpha}}. \tag{24}$$

Diese Gleichung enthält lauter experimentell messbare Grössen auf ihrer rechten Seite. Man hat also hier eine prinzipiell neue Methode für die Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten. Sie hat den Vorteil gegenüber z. B. den Messungen der Gefrierpunktserniedrigung, dass man hier in einem einzigen Versuch sofort die Variation von f in einem gewissen Konzentrationsintervall bekommt. Wir bekommen allerdings nicht die Werte bei Atmosphärendruck sondern bei dem in der Zentrifugenzelle variierenden Druck, können aber mit Hilfe von Gleichung (18) die Werte umrechnen. Der experimentell schwierige Punkt liegt in der genauen Bestimmung der Absolutkonzentration in der Zelle.

II.

Die Zentrifugierungen wurden in einer der intensiven Svedbergschen Ultrazentrifugen[1]) bei einer Tourenzahl von 45000 bis 60000 pro Minute, entsprechend einem Zentrifugalfeld von $1{\cdot}5 \cdot 10^5$ bis $2{\cdot}6 \cdot 10^5$ mal der Erdschwere, vorgenommen. Die Konzentrationsveränderungen in der Zelle während der Zentrifugierung müssen mit einer optischen Methode verfolgt werden. Zur Zeit stehen die Lichtabsorptionsmethode[1]) und die zwei von Ole Lamm[2]) ausgearbeiteten refraktometrischen Methoden zur Verfügung. Die Lichtabsorptionsmethode ist aber zu diesem Zweck nur in einigen Fällen verwendbar, indem die Lichtabsorption entweder viel zu klein oder, wie bei den Jodiden (z. B. in kurzwelligem ultraviolettem Licht) viel zu stark ist auch für die Zellen mit der kleinsten Schichtdicke (1·5 mm) bei Konzentrationen grösser als 0·01 mol. Da die Konzentrationsgradienten meistens ganz klein waren, hat sich die erste Lammsche Methode (die sogenannte Skalenmethode) als die vorteilhafteste herausgestellt[3]).

---

[1]) Siehe z. B. Svedberg, loc. cit. [2]) Lamm, Ole, Z. physik. Chem. 1) (A) **138** (1928) 313; 2) (A) **143** (1929) 177 und 3) Nature **132**, 820 (25. November 1933).
[3]) Lamm, Ole, loc. cit., (1) und (2).

Bei dieser Methode bekommt man die Variation der Konzentrationsgradienten mit dem Abstand von der Rotationsachse; für die Gleichgewichtsbestimmungen müssen wir aber die Variation des Konzentrationsverhältnisses mit dem Abstand kennen. Wie dies möglich ist, hat LAMM[1]) angegeben. Seitdem ist die Methode auch von anderen für Gleichgewichtsbestimmungen verwendet worden, bis jetzt aber nur mit relativ kleinen Zentrifugalfeldern (bis 8000 mal der Schwere[2])). Da aber hier Zentrifugalfelder bis $2{\cdot}6 \cdot 10^5$ mal der Schwere verwendet sind und die Methode dafür ein wenig modifiert ist, will ich ganz kurz die verwendete Versuchsmethodik angeben.

Bei dieser Methode (siehe Fig. 1) wird eine gleichförmige Skala (mit 4 bis 8 Teilstrichen pro Millimeter) von Zeit zu Zeit während der Zentrifugierung teils durch die mit Lösung gefüllte Zelle und teils

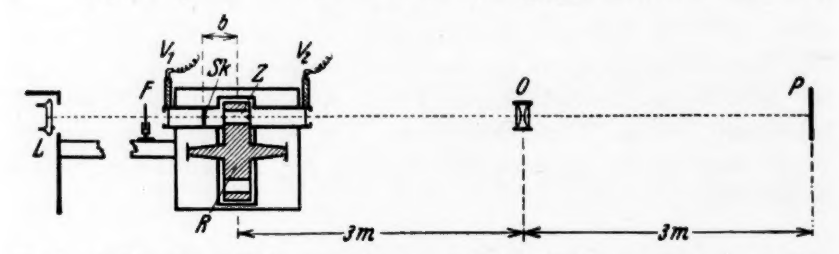


Fig. 1. Aufriss der optischen Anordnung. L ist die Hg-Lampe, F ein monochromatisches Lichtfilter, V_1 und V_2 elektromagnetische Verschlüsse für die photographischen Aufnahmen, Sk die Skala, R der Rotor mit der Zelle Z, O photographisches Objektiv und P die photographische Platte.

durch einen Spalt (den sogenannten Index) in der Balancezelle der Zentrifuge photographiert. Dieser Spalt hat einen grösseren Abstand von der Rotationsachse als der Boden der Zelle, damit das Bild der Skala durch den Index auf der photographischen Platte gerade in der Fortsetzung des Bildes der Skala durch die Zelle liegt. Das Bild des Index hat den Zweck, dass man darin immer ein unverändertes Bild von einem Teil der Skala bekommt.

Ist die Konzentrationsverteilung in der Zelle nicht gleichförmig, so werden die Teilstriche verschoben. Für diese Verschiebung hat man den folgenden Ausdruck

$$Z = G \cdot a \cdot b \cdot \frac{dn}{dx}, \tag{25}$$

[1]) LAMM, OLE. loc. cit., (2) S. 188 bis 189. [2]) STAMM, A. J., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3047. KRAEMER, E. O. und LANSING, W. D., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4319. SIGNER, R. und GROSS, H., Helv. chim. Acta **17** (1934) 335.

wo Z die photographische Skalenstrichverschiebung, a die Dicke der Schicht, b der optische Abstand zwischen Skala und Mitte der Schicht, n der Brechungsindex und G die photographische Vergrösserung sind. Um die Verschiebung Z bestimmen zu können, müssen wir aber eine Vergleichsskala haben, die bei derselben Tourenzahl und mit demselben Lösungsmittel in der Zelle aufgenommen ist. Schon z. B. mit reinem Wasser in der Zelle bekommt man nämlich eine beträchtliche Skalenstrichverschiebung wegen der Kompression des Wassers, der Bergkristallfenster und der Deformation dieser letzteren. Es hat sich aber gezeigt, dass diese Teilstrichverschiebung ein durchaus reversibles und reproduzierbares Phänomen darstellt, so dass es tatsächlich gar keine Schwierigkeit bietet, die Wasservergleichsskala mit einer Genauigkeit von einigen μ zu reproduzieren, wenn man nur die Tourenzahl innerhalb ± 100 Touren pro Minute konstant hält.

Diese Vergleichsskala bekommt man also durch eine Zentrifugierung nur mit Wasser, und zwar derselben Menge, die später bei dem Versuch mit der Lösung zur Verwendung kommen soll. Dabei werden einige Photogramme von Zeit zu Zeit aufgenommen, wenn die Zentrifuge mit der richtigen Geschwindigkeit (innerhalb ± 100) und Zelltemperatur geht. Diese Photogramme werden nachher im Komparator ausgemessen, indem man den Abstand jedes Teilstriches von einem Strich in dem Index bestimmt. Diese Werte werden graphisch ausgeglichen um die Ablesungsfehler zu eliminieren, und man hat dann die Vergleichsskala.

Bei der Zentrifugierung der Lösung macht man photographische Aufnahmen mit einem Zwischenraum von $^1/_2$ bis 1 Stunde und fährt damit fort, bis die Photogramme sich während einiger Stunden nicht mehr ändern. Die Einstellung dauerte für die in diesen Versuchen verwendeten Salze 3 bis 6 Stunden, der ganze Zentrifugierungsversuch 6 bis 10 Stunden. Die Photogramme werden in derselben Weise wie die Vergleichsskala im Komparator vermessen, wobei ein gewisser Indexteilstrich immer derselben Komparatorablesung entspricht, wodurch man die Photogramme vom Versuch direkt mit der Vergleichsskala vergleichen kann. Die Differenzen zwischen den beiden Skalen werden dann in einem Diagramm mit der Skala des Photogrammes (nicht einer gleichförmigen Skala) als Abszisse aufgetragen (Fig. 2). Aus diesem Diagramm können wir dann das Konzentrationsgefälle in der Zelle ausrechnen.

Nach Gleichung (16) oder (23) ist

$$R\,T \cdot \frac{d\,N}{N} + R\,T\,d\ln f - [M - V \cdot \varrho_x]\,\omega^2 \cdot x\,d\,x = 0, \tag{26}$$

da im Zentrifugalfeld $d\Phi = -\omega^2 \cdot x \cdot dx$. Also

$$\frac{d\,N}{d\,x} = \frac{[(M - V \cdot \varrho_x)\,\omega^2 \cdot x - R\,T\,d\ln f/d\,x]\,N}{R\,T}. \tag{27}$$

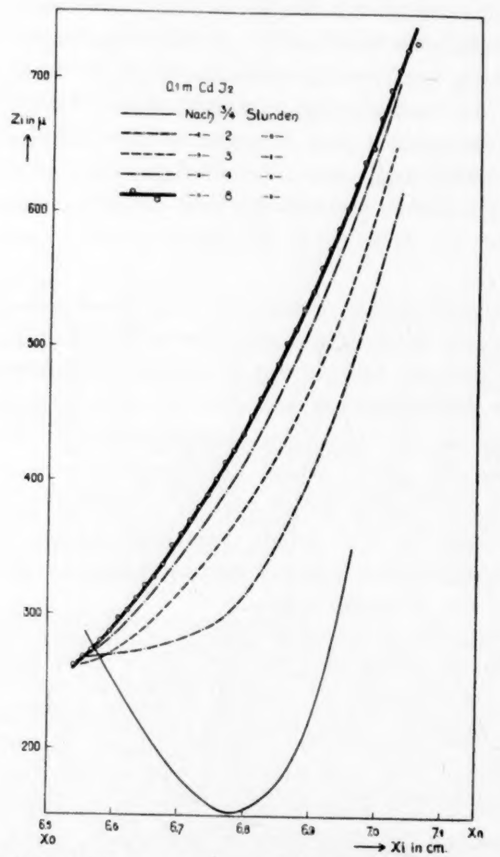


Fig. 2. Die Einstellung des Sedimentationsgleichgewichtes von CdJ_2.

Wir haben aber auch

$$\frac{d\,N}{d\,x} = k \cdot \frac{d\,n}{d\,x}\ ^{1)} \tag{28}$$

[1]) k soll hier eine Konstante sein. Das ist aber nicht der Fall für Elektrolyte, und die Variation ist am grössten gerade bei den kleinsten Konzentrationen. Es ist aber schwierig etwas über diese Grösse der Variation von k zu bekommen; die

und wir können deshalb schreiben

$$RT \cdot k \cdot \frac{dn}{dx} = \left[(M - V \cdot \varrho_x) \cdot \omega^2 - \frac{RT}{x} \cdot \frac{d \ln f}{dx} \right] \cdot N \cdot x. \tag{29}$$

Wir wünschen aber den Wert für N_β / N_α zu finden und bekommen

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \frac{k_\beta \cdot (dn/dx)_\beta \cdot x_\alpha}{k_\alpha \cdot (dn/dx)_\alpha \cdot x_\beta} \cdot \frac{[(M - V \cdot \varrho_x) \cdot \omega^2 - RT/x \cdot (d \ln f / dx)]_\alpha}{[(M - V \cdot \varrho_x) \cdot \omega^2 - RT/x \cdot (d \ln f / dx)]_\beta}. \tag{30}$$

In diesem Bruch ist im letzten Faktor des Zählers und Nenners das erste Glied $(M - V \cdot \varrho_x)$ grösser als das letzte (gewöhnlich 10- bis 100mal), und wir können schreiben

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \frac{(dn/dx)_\beta \cdot x_\alpha}{(dn/dx)_\alpha \cdot x_\beta} = \frac{Z_\beta \cdot x_\alpha}{Z_\alpha \cdot x_\beta}, \tag{31}$$

da $Z = G \cdot a \cdot b \cdot dn/dx$.

Die Gleichung (31) ist nicht allgemein gültig, wir haben ja bei ihrer Herleitung schon vorausgesetzt, dass die Z-Werte nur abhängig sind von der Konzentrationsvariation einer einzelnen Komponente, für welche das Gleichgewicht schon eingestellt ist.

Es gibt vielleicht auch, für eine einzelne Komponente, Fälle, wo die Gleichung (30), nicht (31) gültig ist.

Wenn wir die Lammsche Methode verwenden, müssen wir in unseren Gleichungen für das Molekulargewicht (22) N_β / N_α durch $Z_\beta \cdot x_\alpha / Z_\alpha \cdot x_\beta$ substituieren. Für den Fall, dass der Aktivitätskoeffizient der Substanz durch die ganze Zelle als konstant betrachtet werden kann, braucht man nicht die absoluten Konzentrationen in der Zelle zu kennen, es genügt, dass man das Konzentrationsverhältnis kennt.

Gewöhnlich variiert aber der Aktivitätskoeffizient mit der Konzentration, und es ist deswegen nötig die absoluten Konzentrationen in den verschiedenen Punkten zu kennen, um die Aktivitätskoeffizienten einführen zu können.

Wir wissen nun, dass dieselbe Substanzmenge in der Zelle vorhanden sein muss beim Gleichgewicht wie am Anfang, und wir kennen auch die Anfangskonzen-

---

meisten Bestimmungen sind gerade in diesem Gebiete sehr ungenau. Aus den letzten Jahren liegen allerdings viele Präzisionsbestimmungen aus dem Münchener Laboratorium vor, diese Messungen sind aber mit einer anderen Wellenlänge ausgeführt als der die ich bei meinen Versuchen verwendet habe. Wenn man aber die Beobachtungspunkte ganz nahe aneinander nimmt, ist es nur nötig, dass k in der Formel innerhalb jedes von diesen ganz kleinen Gebieten als konstant betrachtet werden kann.

tration und das Konzentrationsverhältnis beim Gleichgewicht. Mit Hilfe hiervon können wir die absoluten Konzentrationen bestimmen, indem wir erst in einem Punkte x_i (z. B. $x_0+x_n)/2$ (x_0 Abstand des Meniscus, x_n Abstand des Bodens von der Rotationsachse), die Konzentration c_i gleich der Anfangskonzentration c_0 setzen, dann ist die Konzentration im Punkte (x_{i-1}), $c_{i-1}=c_0/a_i$, und im Punkte (x_{i+1}), $c_{i+1}=c_0 \cdot a_{i+1}$ usw., wenn $c_i/c_{i-1}=a_i$, $c_{i+1}/c_i=a_{i+1}$.

Multiplizieren wir jetzt alle diese Konzentrationen mit den Faktoren x_1/x_0, $x_2/x_0, \cdots x_n/x_0$ (wegen der Sektorform der Zelle) und tragen sie in einem Diagramm über den entsprechenden x-Werten auf, bekommen wir eine Kurve wie Fig. 4. Tragen wir in einem anderen Diagramme $c_0 \cdot x_1/x_0$, $c_0 \cdot x_2/x_0, \cdots c_0 \cdot x_n/x_0$ über den x-Werten auf, so bekommen wir eine gerade Linie (Fig. 3), die der Zunahme der Sub-

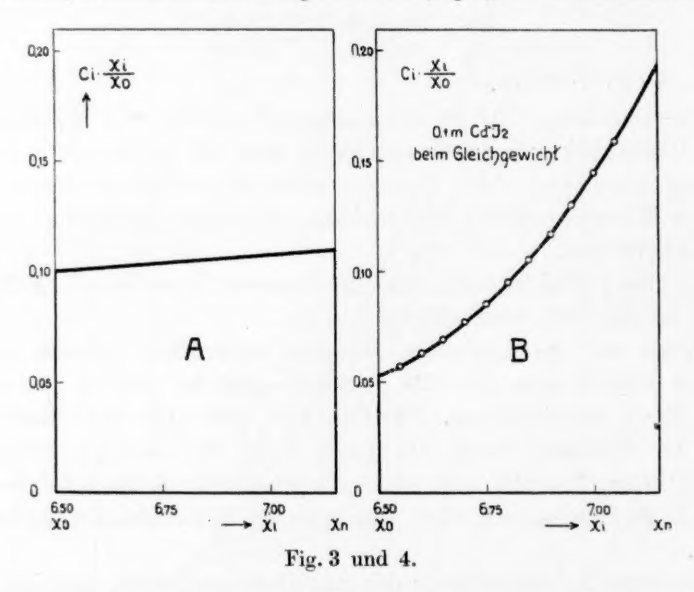


Fig. 3 und 4.

stanzmenge mit dem Abstand von der Rotationsachse entspricht. Haben wir die Konzentration richtig gewählt, so soll in diesen zwei Diagrammen das Areal zwischen den zwei Geraden $x=x_0$, $x=x_n$, der Abszissenachse und der Kurve dasselbe sein. Ist das nicht der Fall, so haben wir den Punkt mit der Anfangskonzentration nicht richtig gewählt und wir müssen dann sämtliche Konzentrationen mit B/A multiplizieren, indem A das Areal von dem Anfangszustand ist und B das andere.

III.

In einigen noch nicht publizierten Versuchen über den Einfluss von Elektrolyten mit ungleich schweren Ionen auf die Sedimentation der Proteinionen, die der Verfasser vor etwa einem Jahre vorgenommen hat, hat es sich gezeigt, dass die Bestimmung der Sedimentation der Proteine mit der Lammschen Methode (wegen der

starken Lichtabsorption der Salze in dem benutzten kurzwelligen ultravioletten Licht wurde diese Methode verwendet) sehr erschwert war durch die Sedimentation der anorganischen Salze. Kontrollversuche mit den reinen Salzlösungen haben dann auch gezeigt, dass man erwarten konnte, dass die Gleichgewichtseinstellung wahrscheinlich etwa 1 Tag in Anspruch nehmen würde. Es wurde dann beschlossen einige orientierende Sedimentationsgleichgewichte mit anorganischen Salzen zu versuchen.

Bei den ersten Versuchen wurde die Zelle recht voll verwendet[1]), d. h. mit einer Schichthöhe von etwa 1 cm und einer Schichtdicke von 6 mm. Bei den späteren Versuchen wurde dieselbe Schichtdicke verwendet, die Fallhöhe wurde aber bis 4·5 mm reduziert. Die totale Menge Elektrolytlösung in der Zelle war 0·12 cm^3, dazu kommen noch einige Tropfen chemisch reinstes Paraffinöl als Überschichtungsflüssigkeit. Die Zentrifugierungen haben gewöhnlich 7 bis 10 Stunden in Anspruch genommen. Es wurden Probeaufnahmen etwa jede Stunde genommen, und diese wurden im Komparator ausgemessen. Wenn die Photogramme während einiger Stunden keine messbaren Veränderungen zeigten, wurde der Versuch abgebrochen. Die Hauptaufnahmen wurden während der Zentrifugierung mit einem Zwischenraum von etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde gemacht, und die Messwerte von den Aufnahmen während der letzten Stunden wurden für die Ausrechnung des Versuchsresultates verwendet. Die Z-Werte (die Skalenstrichverschiebung in μ) wurden in einem Diagramm über den entsprechenden Komparatorwerten aufgezeichnet. Es wurde dann die möglichst glatte Kurve durch diese Punkte gezeichnet (Fig. 2), und diese Kurve wurde für die Ausrechnung verwendet.

Die folgenden Salze sind verwendet worden: $CsCl$, CsJ, KJO_3, $LiJO_3$, $TlNO_3$, CdJ_2 und $HgCl_2$.

Die bei der Rechnung verwendeten Werte für die partiellen spezifischen Volumina wurden aus den in „International Critical Tables" gegebenen spez. Gewichten nach der Methode von Lewis und Randall[2]) ausgerechnet, indem man die Werte bei mehreren Temperaturen und Konzentrationen bestimmte und den benutzten Wert mittels graphischer Interpolation (ausnahmsweise Extrapolation) fand.

[1]) Über die Konstruktion der ganzen Apparatur siehe Svedberg, loc. cit.

[2]) Lewis und Randall, Thermodynamics 1923, p. 39.

Die Werte für die Aktivitätskoeffizienten sind, wo nichts anderes bemerkt ist, durch graphische Interpolation aus den Werten im „Landolt-Börnstein" genommen.

Die Temperatur in der Zelle schwankt in sämtlichen Versuchen während der letzten Stunden der Versuche um 0·1° bis 0·2° C, die angegebene Temperatur gibt die Mitteltemperatur für die letzten 2 Stunden des Versuches[1]).

Ebenso ist die angegebene Tourenzahl der Mittelwert von den Tourenzahlen während der letzten 2 Stunden.

Unter der Bezeichnung Zentrifugierungszeit wird die totale Zeit, bei welcher die Zentrifuge mit der richtigen Geschwindigkeit geht, verstanden. Die volle Geschwindigkeit wird in 30 bis 40 Minuten erreicht, die Abstellung dauert etwa $^1/_2$ Stunde.

Es wurden in sämtlichen Versuchen photographische Aufnahmen mit der *Hg*-Linie 366 mμ (mit Hilfe eines „Corning Nickeloxyd Glass"-Filters) gemacht, nur wurden in den Versuchen mit $CsCl$ und $LiJO_3$ auch Aufnahmen mit der *Hg*-Linie 546 mμ (Wratten-Filter Nr. 77 A) gemacht. In den ersten Versuchen wurden „Imperial Process"-Platten verwendet, in den letzten einige amerikanische Platten „Cramers Super Contrast Plates". Diese Platten eigneten sich ganz ausgezeichnet für die Komparierung wegen ihrer Feinkörnigkeit und ihres grossen Kontrastreichtums. Für die *Hg*-Linie 546 mμ wurden „Ilford Rapid Process Panchromatic"-Platten verwendet.

Die Schichtdicke der Zelle war 6 mm und der Abstand von der Mitte der Zelle bis zur Skala 80 mm; von der Mitte der Zelle bis zur Mitte des Objektives 303·8 cm.

Es folgen nun die Versuchsresultate in chronologischer Anordnung.

Thallonitrat (Molekulargewicht 266·40).

Anfangslösung: 0·1 mol. $TlNO_3$. Tourenzahl pro Minute: 60400 ± 200. Versuchstemperatur: 34·8° C. Partielles spezifisches Volumen: 0·169. Schichthöhe der Lösung: 9·0 mm. Hydrostatischer Druck am Meniscus der Lösung: 40 kg/cm² (wegen des Paraffinöls); am Boden der Zelle: 270 kg/cm². Zentrifugierungsdauer: 8 Stunden.

---

[1]) Es ist möglich, dass sämtliche Temperaturbestimmungen mit einem Fehler von $^1/_2$° bis 1° C behaftet sind.

Tabelle 1.

x_i	Z_i	c_i/c_{i-1}	c_i	f_i	M
7·10	280	1·216	0·1708	0·580	298
7·00	227	1·177	0·1404	0·615	274
6·90	190	1·170	0·1192	0·640	274
6·80	160	1·168	0·1019	0·663	289
6·70	135	1·167	0·0873	0·682	289
6·60	114	1·160	0·0748	0·702	299
6·50	96·8	1·169	0·0645	0·717	308
6·40	81·5	1·143	0·0551	0·737	281
6·30	70·2		0·0483	0·750	
					Mittel: 289

Mercurichlorid (Molekulargewicht 271·52).

Es wurden hier drei Versuche unter beinahe gleichen Versuchsbedingungen gemacht, nur mit etwas verschiedener Füllung der Zelle und zu verschiedenen Zeiten (der erste wurde im Oktober 1933, der letzte im Januar 1934 vorgenommen).

Die Anfangskonzentration war in sämtlichen Versuchen 0·1 mol. $HgCl_2$. Das partielle spezifische Volumen: 0·179.

1. Tourenzahl pro Minute: 55000 ± 300. Versuchstemperatur: 32·0° C. Schichthöhe der Lösung: 6·5 mm. Zentrifugierungsdauer: $7^1/_2$ Stunden. Hydrostatischer Druck am Meniscus der Lösung: 145 kg/cm²; am Boden der Zelle: 296 kg/cm².

Tabelle 2.

x_i	Z_i	c_i/c_{i-1}	c_i	f_i	M
7·05	414	1·142	0·1580	0·915	(329)
7·00	360	1·131	0·1384	0·923	309
6·95	316	1·129	0·1223	0·930	307
6·90	278	1·126	0·1084	0·938	308
6·85	245	1·116	0·0962	0·942	285
6·80	218	1·113	0·0862	0·947	280
6·75	194,5	1·111	0·0775	0·952	277
6·70	174	1·097	0·0699	0·956	249
6·65	157·5	1·093	0·0637	0·959	241
6·60	143	1·094	0·0583	0·962	249
6·55	129·7	1·110	0·0533	0·965	265
6·50	117		0·0484	0·967	
					Mittel: 277

2. Tourenzahl pro Minute: 55000 ± 200. Versuchstemperatur: 32·3° C. Zentrifugierungsdauer: $6^1/_2$ Stunden. Schichthöhe der Lösung: 4·5 mm. Hydrostatischer Druck am Meniscus der Lösung: 45 kg/cm²; am Boden der Zelle: 150 kg/cm².

Tabelle 3.

x_i	Z_i	c_i/c_{i-1}	c_i	f_i	M
7·10	340		0·1446	0·920	
7·05	298	1·133	0·1277	0·928	307
7·00	260	1·138	0·1121	0·935	323
6·95	231	1·117	0·1004	0·940	281
6·90	203·5	1·127	0·0890	0·946	305
6·85	180	1·122	0·0793	0·951	299
6·80	160·5	1·113	0·0713	0·955	281
6·75	141	1·130	0·0631	0·959	323
6·70	127	1·102	0·0572	0·963	259
				Mittel:	297

3. Tourenzahl pro Minute: 55000 ± 500. Versuchstemperatur: 31·9° C. Zentrifugierungsdauer: 5 Stunden. Schichthöhe der Lösung: 4·5 mm. Hydrostatischer Druck am Meniscus der Lösung: 190 kg/cm²; am Boden der Zelle: 296 kg/cm².

Tabelle 4.

x_i	Z_i	c_i/c_{i-1}	c_i	f_i	M
7·10	341		0·1409	0·922	
7·05	301	1·125	0·1253	0·929	284
7·00	267	1·119	0·1119	0·935	276
6·95	236	1·123	0·0997	0·940	290
6·90	210	1·116	0·0893	0·946	273
6·85	187	1·115	0·0801	0·951	276
6·80	169	1·098	0·0728	0·954	241
6·75	152	1·104	0·0666	0·957	258
6·70	135·5	1·113	0·0623	0·960	285
				Mittel:	273

Caesiumjodid (Molekulargewicht 259·83).

Anfangslösung: 0·1 mol. *CsJ*. Tourenzahl pro Minute: 60000 ± 400. Versuchstemperatur: 35·3° C. Partielles spezifisches Volumen: 0·208. Schichthöhe der Lösung: 6·5 mm. Hydrostatischer Druck am Meniscus der Lösung: 170 kg/cm²; am Boden der Zelle: 350 kg/cm². Zentrifugierungsdauer: 7 Stunden.

Tabelle 5.

x_i	Z_i	c_i/c_{i-1}	c_i	f_i	M
7·10	253		0·1479	0·744	
7·05	225	1·117	0·1325	0·750	(472)
7·00	202·5	1·103	0·1201	0·756	(420)
6·95	186	1·081	0·1111	0·761	337
6·90	172·5	1·071	0·1038	0·765	296
6·85	159·5	1·074	0·0967	0·769	313
6·80	148·5	1·066	0·0907	0·772	287
6·75	138	1·068	0·0849	0·776	293
6·70	128	1·070	0·0793	0·779	308
6·65	119·7	1·061	0·0747	0·783	270
6·60	112·2	1·059	0·0706	0·786	263
6·55	105·5	1·055	0·0669	0·789	249
				Mittel:	291

Soviel der Verfasser weiss, gibt es zur Zeit keine Aktivitätsbestimmungen für *CsJ*. Es wurde deshalb angenommen, dass der Aktivitätskoeffizient des *CsJ* gleich dem des *KJ* gesetzt werden kann. Das Resultat wurde dann (November 1933) mit den Werten aus „LANDOLT-BÖRNSTEIN" ausgerechnet. Das gab aber einen Wert, der etwas über 30% höher als das wirkliche Molekulargewicht war. Seitdem sind aber neue Bestimmungen für den Aktivitätskoeffizienten von *KJ* gemacht worden[1]). Die obenstehende Tabelle ist mit diesen Werten ausgerechnet, und die Übereinstimmung ist jetzt besser. Die Werte in der Nähe des Bodens der Zelle sind, wegen der Lichtabsorption von *CsJ* und der dadurch bedingten kleineren Schwärzung der photographischen Platte für diesen Teil, sehr unsicher.

Kaliumjodat (Molekulargewicht 214·02).

Anfangslösung: 0·1 mol. KJO_3. Tourenzahl pro Minute: 60000 ±400. Versuchstemperatur: 35·0° C. Partielles spezifisches Volumen: 0·185. Schichthöhe der Lösung: 4·5 mm. Hydrostatischer Druck am Meniscus der Lösung: 125 kg/cm²; am Boden der Zelle: 350 kg/cm². Zentrifugierungsdauer: 6½ Stunden.

Tabelle 6.

x_i	Z_i	c_i/c_{i-1}	c_i	f_i	M
7·15	160·5	1·054	0·1265	0·671	189
7·10	151·2	1·060	0·1200	0·678	207
7·05	141·7	1·058	0·1132	0·686	215
7·00	133·0	1·052	0·1071	0·692	186
6·95	125·5	1·056	0·1017	0·699	211
6·90	118·0	1·058	0·0963	0·705	216
6·85	110·7	1·060	0·0911	0·712	231
6·80	103·7	1·059	0·0859	0·718	223
6·75	97·2	1·058	0·0811	0·725	233
6·70	91·2		0·0767	0·730	
				Mittel:	212

Cadmiumjodid (Molekulargewicht 366·25).

Anfangslösung: 0·1 mol. CdJ_2. Tourenzahl pro Minute: 46000 ±500. Versuchstemperatur: 25·0° C. Partielles spezifisches Volumen: 0·177. Schichthöhe der Lösung: 6·5 mm. Hydrostatischer Druck am Meniscus der Lösung: 100 kg/cm²; am Boden der Zelle: 205 kg/cm². Zentrifugierungsdauer: 8 Stunden.

[1]) GELBACH, RALPH W., J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 4857.

Tabelle 7.

x_i	Z_i	c_i/c_{i-1}	c_i	f_i	M I	M II
7·05	730		0·1421	0·0734		
		1·092			368	324
7·00	664		0·1302	0·0775		
		1·099			448	350
6·95	600		0·1185	0·0818		
		1·107			491	382
6·90	538		0·1070	0·0867		
		1·103			480	372
6·85	484		0·0970	0·0917		
		1·094			424	343
6·80	439		0·0886	0·0967		
		1·103			459	376
6·75	395		0·0803	0·1025		
		1·101			490	372
6·70	356		0·0729	0·1082		
		1·104			496	385
6·65	320		0·0660	0·1145		
		1·088			407	329
6·60	292		0·0607	0·1203		
		1·098			416	368
6·55	264		0·0553	0·1275		
				Mittel:	448	360

In diesem Falle sind die Werte sowohl (M I) nach der Gleichung (23) (für einen ternären Elektrolyten) und mit den Aktivitätskoeffizienten nach „LANDOLT-BÖRNSTEIN" (aus den Messungen von F. H. GETMAN[1]) wie (M II) nach Gleichung (14) für einen Nichtelektrolyten ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten ausgerechnet worden. Das letzte gibt bei weitem die beste Übereinstimmung mit dem richtigen Molekulargewicht.

Caesiumchlorid (Molekulargewicht 168·37).

Anfangslösung: 0·1 mol. *CsCl*. Tourenzahl pro Minute: 55000 ±100. Versuchstemperatur: 32·8° C. Partielles spezifisches Volumen: 0·241. Schichthöhe der Lösung: 4·5 mm. Hydrostatischer Druck am Meniscus der Lösung: 45 kg/cm²; am Boden der Zelle: 150 kg/cm². Zentrifugierungsdauer: $6^1/_2$ Stunden.

Die photographischen Aufnahmen wurden mit Licht von zwei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen.

A. Lichtfilter: Nickeloxyd (366 mμ).

Tabelle 8A.

x_i	Z_i	c_i/c_{i-1}	c_i	f_i	M
7·10	38·0		0·1154	0·774	
		1·042			221
7·05	36·2		0·1107	0·776	
		1·042			213
7·00	34·5		0·1063	0·779	
		1·038			201
6·95	33·0		0·1024	0·781	
		1·053			273
6·90	31·1		0·0972	0·785	
		1·047			237
6·85	29·5		0·0929	0·789	
		1·046			250
6·80	28·0		0·0888	0·791	
		1·049			253
6·75	26·5		0·0847	0·795	
				Mittel:	235

[1]) GETMAN, F. H., J. physic. Chem. **32** (1928) 939.

B. Lichtfilter: Wratten Nr. 77 A (546 mμ).

Tabelle 8 B.

x_i	Z_i	c_i/c_{i-1}	c_i	f_i	M
7·10	54·5		0·1159	0·774	
		1·051			267
7·05	51·5		0·1102	0·776	
		1·044			215
7·00	49·0		0·1056	0·779	
		1·035			192
6·95	47·0		0·1021	0·781	
		1·049			247
6·90	44·5		0·0973	0·785	
		1·039			197
6·85	42·5		0·0936	0·789	
		1·055			300
6·80	40·0		0·0888	0·791	
		1·045			231
6·75	38·0		0·0850	0·795	
				Mittel:	236

Wir sehen aus der Tabelle, dass die Übereinstimmung mit dem wirklichen Molekulargewicht in diesem Fall sehr schlecht ist, wir sehen aber auch, dass die Skalenstrichverschiebung (Z_i) äusserst gering ist, so dass man einen viel grösseren Versuchsfehler erwarten muss; trotzdem bekommt man eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den Aufnahmen mit den verschiedenen Wellenlängen. Wir bekommen in beiden Fällen praktisch denselben Wert für die Konzentration oben und unten in der Schicht. (Wegen der kleinen Differenzen zwischen den Z_i-Werten stimmen ja die Einzelbestimmungen von M nicht so gut überein.)

Lithiumjodat (Molekulargewicht 181·86).

Anfangslösung: 0·1 mol. $LiJO_3$. Tourenzahl pro Minute: 55000 $\pm$100. Versuchstemperatur: 32·8° C. Partielles spezifisches Volumen: 0·147. Schichthöhe der Lösung: 4·5 mm. Hydrostatischer Druck am Meniscus der Lösung: 45 kg/cm^2; am Boden der Zelle: 150 kg/cm^2. Zentrifugierungsdauer: $6^1/_2$ Stunden.

A. Lichtfilter: Nickeloxyd.

Tabelle 9 A.

x_i	Z_i	c_i/c_{i-1}	c_i	f_i	M
7·10	99·2		0·1137	0·796	
		1·039			179
7·05	94·8		0·1094	0·799	
		1·039			184
7·00	90·6		0·1053	0·800	
		1·040			187
6·95	86·5		0·1013	0·802	
		1·037			175
6·90	82·8		0·0976	0·804	
		1·042			199
6·85	78·9		0·0937	0·806	
		1·042			199
6·80	75·2		0·0900	0·808	
		1·044			213
6·75	71·5		0·0862	0·810	
		1·045			221
6·70	67·9		0·0825	0·812	
				Mittel:	193

B. Lichtfilter: Wratten Nr. 77 A.

Tabelle 9B.

x_i	Z_i	c_i/c_{i-1}	c_i	f_i	M
7·10	108·1		0·1134	0·797	
7·05	103·7	1·035	0·1096	0·798	165
7·00	99·2	1·038	0·1055	0·800	179
6·95	95·0	1·037	0·1018	0·802	171
6·90	90·5	1·042	0·0977	0·804	201
6·85	86·3	1·041	0·0938	0·806	199
6·80	82·2	1·042	0·0900	0·808	207
6·75	78·2	1·043	0·0863	0·810	204
6·70	74·2	1·046	0·0825	0·812	226
					Mittel: 194

Soviel der Verfasser weiss, sind die Aktivitätskoeffizienten von $LiJO_3$ noch nicht bestimmt worden. Statt dessen sind hier die Aktivitätskoeffizienten von $LiClO_3$ verwendet worden. Man sieht, dass man eine recht gute Übereinstimmung mit dem wirklichen Molekulargewicht bekommt.

IV.

In der Tabelle 10 haben wir die gefundenen Molekulargewichte gegenüber den wahren aufgestellt.

Tabelle 10.

Salz	Molekulargewicht wirklich	Molekulargewicht gefunden	Abweichung in Proz.	Bemerkungen
$TlNO_3$	266·40	289	+ 8	
		(1) 277	+ 2	
$HgCl_2$	271·52	(2) 297	+ 9	
		(3) 273	+ 0·5	
CsJ	259·83	291	+ 12	Mit den Aktivitätskoeffizienten für KJ ausgerechnet
KJO_3	214·22	212	− 1	
CdJ_2	366·25	448	+ 22	Nach der Gleichung (23)
		360	− 2	„ „ „ (14)
$CsCl$	168·37	235	+ 40	
$LiJO_3$	181·86	193	+ 6	Mit den Aktivitätskoeffizienten für $LiClO_3$ ausgerechnet

Wir sehen daraus, dass man mit dieser Methode innerhalb etwa 10% das richtige Molekulargewicht findet, nur für CdJ_2 und $CsCl$ ist der Fehler bedeutend grösser. Für CdJ_2 gilt aber, dass es hier eigentlich gar keinen Sinn hat mit den Aktivitätskoeffizienten für einen ternären Elektrolyten zu rechnen wegen der schwachen Disso-

ziation und relativ starken Komplexbildung[1]). Man sieht auch, dass man einen viel richtigeren Wert bekommt, wenn man das Molekulargewicht wie für eine undissoziierte Substanz ausrechnet.

Bei *CsCl* ist die Bestimmung sehr unsicher wegen der kleinen Z-Werte, so dass man hieraus gar keinen Schluss ziehen kann.

Die Werte fallen übrigens fast immer zu hoch aus, was vielleicht keine Zufälligkeit ist. Es kann verschiedene Gründe haben. Es liegt vielleicht ein noch nicht bekannter Versuchsfehler vor, die verwendeten Aktivitätskoeffizienten können unrichtig sein (siehe z. B. bei *CsJ*) oder die Gleichung (31) ist nicht gültig. Weitere Versuche, die jetzt hier in Upsala im Gange sind, können vielleicht dies entscheiden.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine thermodynamische Ableitung der Formel für das Sedimentationsgleichgewicht in verschiedenen Fällen gegeben (Elektrolyte und Nichtelektrolyte).

2. Die Bestimmung der Konzentrationsvariation eines Stoffes bei Sedimentationsgleichgewicht ermöglicht eine prinzipiell neue Methode für die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten.

3. Die Verwendung der LAMMschen refraktometrischen Methode für die Bestimmung der Konzentrationsgradienten bei Sedimentationsgleichgewicht wird besprochen.

4. Die Versuchsergebnisse für Sedimentationsgleichgewichte von $CsCl$, CsJ, KJO_3, $LiJO_3$, $TlNO_3$, $HgCl_2$ und CdJ_2 werden mitgeteilt. Die mit Hilfe der Gleichung (23) ausgerechneten Werte für die Molekulargewichte stimmen ganz gut (etwa innerhalb 10%) mit den wahren Molekulargewichten, nur für CdJ_2 und $CsCl$ bekommt man grössere Abweichungen.

Der Verfasser spricht Herrn Prof. THE SVEDBERG seinen herzlichsten Dank aus für die Erlaubnis dieser Untersuchung mit der Ultrazentrifuge zu machen und für sein grosses Interesse an dieser Arbeit.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der ROCKEFELLER-Stiftung und der NOBEL-Stiftung ausgeführt.

[1]) Siehe z. B. McBAIN, J. W., VAN RYSSELBERGE, P. J. und SQUANCE, W. A., J. physic. Chem. **35** (1931) 999.

Spektralphotometrische Untersuchungen der wässerigen Kobaltochloridlösungen.

Von

G. Spacu und **J. G. Murgulescu.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 3. 34.)

Konzentrierte Kobaltchloriedlösungen bei Gegenwart von Kaliumchloridzusätzen sind spektralphotometrisch untersucht worden. Es werden quantitative Beziehungen zwischen Extinktionen und Kobalt- bzw. Chlorionenkonzentrationen aufgestellt. Die erhaltenen Gleichungen werden dann diskutiert und interpretiert.

Die Lichtabsorption der Kobaltochloridlösungen ist oftmals untersucht worden[1]). Die Farbe dieser Lösungen ändert sich mit der Konzentration, mit der Temperatur und mit den Zusätzen von verschiedenen Halogeniden, was von beträchtlichen Verschiebungen des Spektrums und, unter gewissen Umständen, vom Erscheinen neuer Absorptionsbanden begleitet ist. — Wenn man die Temperatur konstant hält, so kommen die erwähnten Verschiebungen dadurch zum Ausdruck, dass die Abhängigkeit der Extinktionen der Lösungen von der Konzentration, für bestimmte Spektralgebiete nicht dem Beerschen Gesetz gehorcht. Um die Ungültigkeit dieses Gesetzes zu erklären, hat man seit langer Zeit chemische Vorgänge in der Lösung angenommen, weil, nach einer Äusserung von Bjerrum[2]) und Hantzsch[3]), die Lösungen der starken Elektrolyte, bei mässigen Konzentrationen, ihr Absorptionsspektrum nicht ändern müssen, obgleich der Gang der elektrischen Leitfähigkeit derselben auf interionische Kräfte hinweist.

In dem speziellen Falle der Kobaltochloridlösungen hat sich diese chemische Theorie der Farbenänderung in zwei Richtungen entwickelt, die als Hydrattheorie und Komplextheorie bekannt sind[4]).

---

[1]) Für die diesbezügliche Literatur: Gmelins Handb. d. anorg. Chemie, 8. Aufl. Syst.-Nummer 58, Teil A, Lieferung 2, S. 282 bis 283. [2]) Bjerrum, N., Z. anorg. allg. Chem. **63** (1909) 140. [3]) Hantzsch, A. und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 3080, 4153 und folgende Jahrgänge. Z. physik. Chem. **63** (1908) 367 und folgende. [4]) Gmelins Handb. d. anorg. Chem. oben zitiert S. 498 bis 502.

Durch sehr genaue lichtelektrische Messmethoden der Lichtabsorption konnte aber v. HALBAN[1]) zeigen, dass die starken Elektrolyte eine regelmässige Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von der Konzentration aufweisen und dass die Zusätze fremder Elektrolyte die Lichtabsorption beträchtlich beeinflussen, auch wenn in den untersuchten Systemen eine chemische Reaktion nicht anzunehmen ist. Er versucht die beobachteten Erscheinungen durch die Annahme von undissoziierten Molekeln, unter gleichzeitigem Heranziehen der Deformationstheorie von FAJANS, aufzuklären. Abgesehen von jeder theoretischen Vorstellung, bleibt als experimentell begründete Tatsache der Befund, dass die Abweichungen der Extinktionen der starken Elektrolytlösungen, und deren Mischungen, von dem BEERschen Gesetz nicht unbedingt auf chemische Vorgänge (Hydratationen, Komplexbildung) zurückgeführt werden müssen[2]). Um eine gültige Erklärung der gefundenen Spektralverschiebungen begründen zu können, ist man in erster Linie auf das Auffinden von quantitativen Beziehungen zwischen Extinktionen und Konzentrationen angewiesen. Denn die chemischen Theorien setzen bestimmte Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Ionenarten voraus, deren Konzentrationen den von dem Massenwirkungsgesetz vorgeschriebenen Bedingungsgleichungen unterworfen sein müssen. Nun hat man also zu untersuchen, inwieweit der Gang der Extinktionen die Voraussetzungen der Gleichgewichtslehre erfüllt. In diesem Sinne haben HOWELL und JACKSON[3]) Messungen über den Einfluss der Zusätze von Chlorwasserstoffsäure auf die Lichtabsorption der wässerigen Kobaltochloridlösungen im roten Spektralgebiet, für die Maxima der vier Hauptbanden ($\lambda = 695$, 666, 626 und 610 mμ) angestellt. Von demselben Gedanken ausgehend, haben wir die wässerigen Kobaltochloridlösungen einem spektralphotometrischen Studium unterworfen, indem wir den Einfluss der Kaliumchloridzusätze auf die Lichtabsorption, in einem bestimmten Spektralgebiet systematisch verfolgten.

Ausführung der Messungen.

Die Extinktionsmessungen sind mit dem Spektralphotometer nach KÖNIG-MARTENS[4]) ausgeführt. Um eine grosse Messgenauigkeit zu erreichen kam für die Beleuchtung des Apparates das Licht einer

[1]) v. HALBAN, H. und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. **112** (1924) 359; **20** (1926) 268. Z. Elektrochem. **34** (1928) 489. [2]) Siehe auch WEIGERT, F., Z. physik. Chem. **101** (1922) 433. [3]) HOWELL, O. R. und JACKSON, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **142** (1933) 587. [4]) Modell II von Schmidt & Haensch, Berlin.

Quecksilberbogenlampe zur Verwendung, von der man die Strahlungen rein erhalten kann. Nur das gesamte Spektrum der Kobaltochloridlösungen ist im kontinuierlichen Licht eines Kohlenlichtbogens verfolgt. Es wurde endlich die Schichtdicke so ausgewählt, dass die Extinktion ($\log J_0/J$) der zu messenden Lösungen, zwischen 1 und 2 gehalten wurden, was für die Genauigkeit der Messungen auch sehr günstig ist[1]).

Die Kobaltochloridlösungen wurden aus Kobaltchlorid von Kahlbaum zur Analyse, Nickelfrei; die Kaliumchloridlösungen aus dem von Merk purriss. gelieferten Präparat bereitet und von eventuellen Verunreinigungen abfiltriert. Es sind zwei konzentrierte, fast gesättigte Stammlösungen verwendet worden ($CoCl_2$-Lösung und KCl-Lösung), deren Konzentration potentiometrisch (Bestimmung des Chlors) bis auf 0·5% eingestellt war. Diese Stammlösungen, genau gemessen, wurden dann in geeichten Messkolben in bestimmten Verhältnissen gemischt und auf die gewünschte Konzentration mit destilliertem Wasser verdünnt. Die so bereiteten Lösungen wurden in einem Thermostat bei 20° C ± 0·1° aufbewahrt. Die Messungen wurden sofort nach der Einfüllung der Absorptionsröhren ausgeführt, damit sich indessen die Temperatur der Flüssigkeit nicht merklich änderte.

Ergebnisse.

Um eine Übersicht über den Gang der Absorptionskurven für verschiedene Konzentrationen der Kobaltochloridlösungen zu gewinnen, haben wir vorläufig das Absorptionsspektrum zwischen 420 und 700 mμ für 0·25 mol., 0·5 mol., 1·0 mol., 2·0 mol. und 3·433 mol. Lösungen entworfen. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in der Fig. 1 dargestellt: in Abszissen sind die Wellenlängen in mμ und in Ordinaten die durch die Gleichung:

$$\varepsilon = Kcd$$

definierten molekularen Extinktionskoeffizienten K aufgetragen, wo ε die Extinktion ($\log J_0/J$), c die Konzentration und d die Schichtdicke bedeuten.

Man sieht, dass die Spektralverschiebungen besonders merklich zwischen 480 und 580 mμ werden; die 3·433 mol. Lösung zeigt plötzlich eine grosse Verschiebung im Rot, sowie auch das Auftreten einer neuen Bande bei etwa 670 mμ. Daraus ist zu entnehmen, dass man

---

[1]) Weigert, F., Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1927. S. 131.

bis zu einer 4 mol. Chlorionenkonzentration in 0·2 mol. $CoCl_2$-Lösung mit einem bestimmten Vorgang zu tun hat (Effekte erster Art); bei höheren Chlorionenkonzentrationen (über 6 mol.), überlagert sich ein zweiter Vorgang (Effekte zweiter Art), welcher von beträchtlichem Anwachsen der Absorption im Rot begleitet ist. Wie aus den spektralphotometrischen Untersuchungen von BRDIČKA[1]) und von HOWELL und JACKSON[2]) hervorgeht, ist die Absorption im Rot auf das blaue

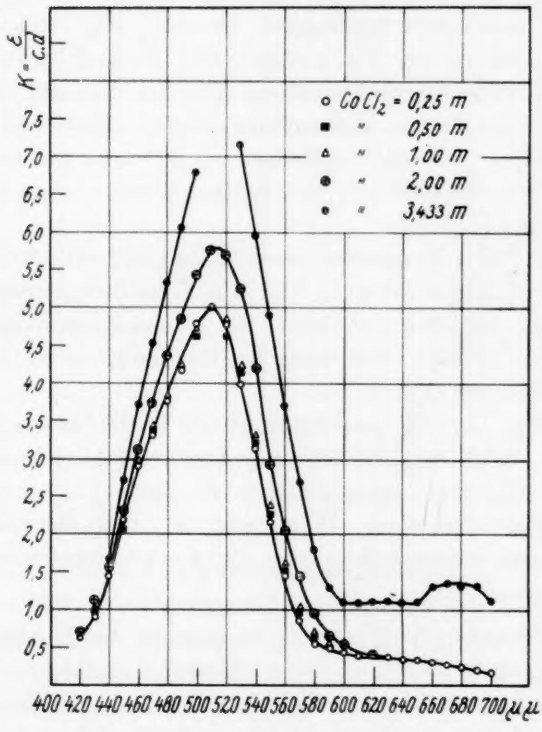


Fig. 1.

$[CoCl_4]^{2-}$-Ion zurückzuführen. Nun ist bekanntlich das Salz $[CoCl_4]K_2$ wenig beständig und in Übereinstimmung damit sind die KCl-Zusätze sehr wenig geeignet, die blaue Farbe der Kobaltochloridlösungen hervorzurufen. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die oben genannten Effekte zu trennen und einzeln zu verfolgen. Denn es ist zu erwarten,

[1]) BRDIČKA, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 2 (1930) 489, 545.

[2]) HOWELL, O. R. und JACKSON, A., loc. cit.

dass die Absorption der Kobaltochloridlösungen, welche Zusätze von Kaliumchlorid enthalten, eine einheitliche Abhängigkeit von der Kobalt- und Chlorionenkonzentration aufweisen wird, so lange die Chlorionenkonzentration nicht über 4 mol. steigt (Effekte erster Art). Zusätze von $CaCl_2$, $MgCl_2$, HCl... die bekanntlich den Umschlag der Kobaltolösungen ins Blau sehr begünstigen, sind besonders für das Studium der Effekte zweiter Art geeignet.

Für die quantitativen Messungen haben wir die Strahlung von 546 mμ des Quecksilberlichtbogens benutzt: die Spektralverschiebungen sind, wie es aus Fig. 1 ersichtlich ist, messbar und die Genauigkeit der photometrischen Messungen die höchste. Es seien im folgenden nur die für die Wellenlänge 546 mμ erhaltenen Ergebnisse näher betrachtet; für die Ergebnisse bei 579 mμ, welche sich prinzipiell nicht von den ersten unterscheiden, geben wir am Schlusse die entsprechende Gleichung.

Es wurden drei Konzentrationen von Kobaltochlorid untersucht: 0·25 mol., 0·5 mol. und 1·0 mol. Für jede Kobaltkonzentration wurde, durch Zusätze von Kaliumchlorid, die Chlorionenkonzentration bis 3·5 bis 4·5 mol. variiert. Der Gang der Extinktionen ist in den Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt.

In der Fig. 2 ist die Abhängigkeit der Extinktionen ε_1 pro 1 cm Schichtdicke, nach dem Gesetz von Lambert berechnet, von der molekularen Chlorionenkonzentration für jede der drei Kobaltochloridlösungen aufgetragen. Wenn man die Chlorionenkonzentration mit y bezeichnet, so lässt sich jede der drei Kurven durch eine Gleichung von der Form:

$$\varepsilon_1 = A_1 + A_2 y + A_3 y^2 \tag{1}$$

darstellen, wo natürlich A_1, A_2, A_3 Funktionen der Kobaltkonzentration sind.

Die Abhängigkeit der ε_1-Werte von der Kobaltkonzentration ist nun, für jede Chlorionenkonzentration, durch die einfache lineare Gleichung:

$$\varepsilon_1 = Mx \tag{2}$$

wiedergegeben, in welcher M seinerseits eine Funktion von y ist. Aus (1) und (2) ergibt sich die allgemeine Beziehung:

$$\varepsilon_1 = Ax + Bxy + Cxy^2 \tag{3}$$

welche die Abhängigkeit der Extinktionen pro 1 cm Schichtdicke gleichzeitig von der Kobalt- und Chlorkonzentration darstellt. A, B und C sind Konstanten, welche für $\lambda = 546$ mμ folgende Werte annehmen:

$$A = 2{\cdot}400; \quad B = 0{\cdot}117; \quad C = 0{\cdot}054.$$

Inwieweit sich diese Gleichung den experimentellen Messungen anpasst, ist aus den Tabellen 1, 2 und 3 zu ersehen, die sich auf die drei Kobaltkonzentrationen beziehen. Die verschiedenen Spalten enthalten nacheinander:

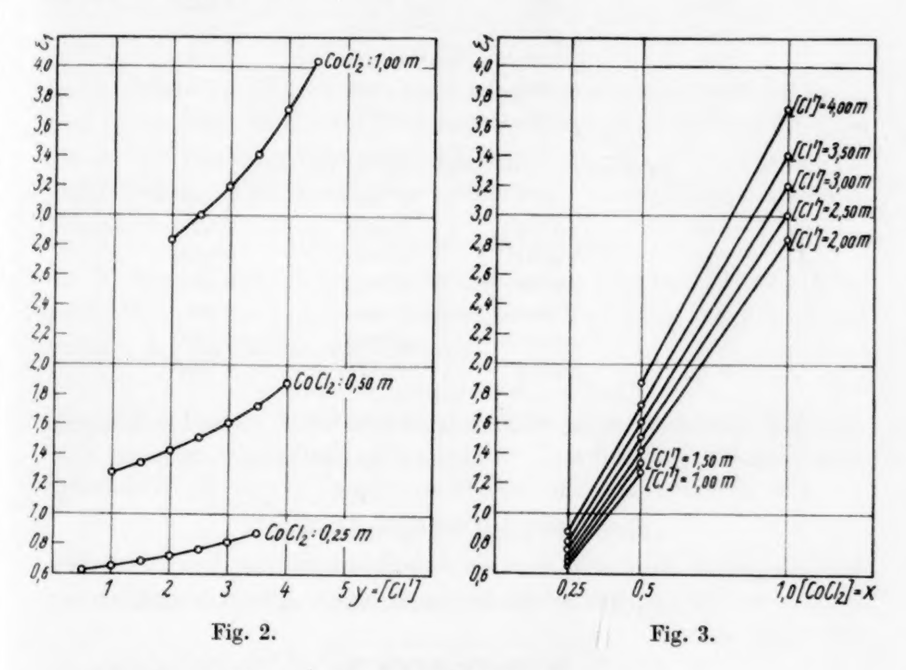


Fig. 2. Fig. 3.

$y =$ die molekulare Chlorionenkonzentration;

$\varepsilon =$ den Mittelwert der gemessenen Extinktionen $\log J_0/J$;

$\varepsilon_1 =$ (gefunden), die sich aus ε ergebende Extinktion pro 1 cm Schichtdicke berechnet nach LAMBERTS Gesetz;

$\varepsilon_1 =$ (berechnet), dieselbe Grösse, durch Anwendung der Gleichung (3) und Heranziehen der Werte für A, B und C berechnet.

Tabelle 1. 0·25 mol. $CoCl_2$-Lösung.

y	ε	ε_1 (gef.)	ε_1 (ber.)
0·50	1·2386	0·6193	0·6180
1·00	1·3029	0·6515	0·6428
1·50	1·3566	0·6783	0·6742
2·00	1·4247	0·7123	0·7125
2·50	1·5163	0·7581	0·7575
3·00	1·6233	0·8116	0·8093
3·50	1·7558	0·8779	0·8677

Tabelle 2. 0·50 mol. $CoCl_2$-Lösung.

y	ε	ε_1 (gef.)	ε_1 (ber.)
1·00	1·2757	1·2757	1·2855
1·50	1·3460	1·3460	1·3485
2·00	1·4229	1·4229	1·4250
2·50	1·5092	1·5092	1·5150
3·00	1·6106	1·6106	1·6185
3·50	1·7286	1·7286	1·7355
4·00	1·8867	1·8867	1·8660

Tabelle 3. 1·00 mol. $CoCl_2$-Lösung.

y	ε	ε_1 (gef.)	ε_1 (ber.)
2·00	1·4186	2·8372	2·8500
2·50	1·5030	3·0060	3·0300
3·00	1·6006	3·2012	3·2370
3·50	1·7044	3·4088	3·4710
4·00	1·8601	3·7202	3·7320
4·50	2·0211	4·0422	4·0200

Aus den erhaltenen Werten ist zu ersehen, dass die Übereinstimmung befriedigend ist.

Die ε_1-Werte sind für $\lambda = 579\ \mathrm{m}\mu$ ebenso durch die Gleichung:

$$\varepsilon_1 = 0{\cdot}640x + 0{\cdot}016xy + 0{\cdot}028xy^2$$

wiedergegeben. Hier sind aber die Abweichungen von dem Beerschen Gesetz, wie es aus den Koeffizienten B und C gleich ersichtlich ist, viel kleiner.

Schlussfolgerungen.

Wenn man jetzt die Gleichung:

$$\varepsilon_1 = Ax + Bxy + Cxy^2 \qquad (3)$$

betrachtet, so sieht man gleich, dass für kleine Konzentrationen die Ausdrücke mit xy und xy^2 gegen den Ax zu vernachlässigen sind. Man findet also einfach:

$$\varepsilon_1 = Ax$$

das Beersche Gesetz wieder und somit ist auch der Satz von Bjerrum und Hantzsch[1]) bestätigt, dass in den mässig konzentrierten Lösungen, die starken Elektrolyte einen konstanten Absorptionskoeffizienten behalten.

Wenn man nun die obige Gleichung (3) nicht als blosse Interpolationsformel betrachtet, so sind die folgenden Betrachtungen für die Deutung der Ergebnisse die wahrscheinlichsten:

[1]) Bjerrum und Hantzsch, loc. cit.

Es ist bekanntlich seit langer Zeit angenommen worden, dass das Kobaltoion in den wässerigen roten Lösungen, als Hexahydrat $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ vorhanden ist. Die oben erhaltene Abhängigkeit der Extinktionen von x und y weisen auf zwei Vorgänge hin:

$$1.\quad [Co(OH_2)_6]^{2+} + Cl^- = D_1$$
$$2.\quad [Co(OH_2)_6]^{2+} + 2\,Cl^- = D_2$$

deren Produkte D_1 und D_2 verschiedene Absorptionskoeffizienten χ_1 und χ_2 besitzen. Gemäss dem Massenwirkungsgesetz kann man, wenn die an der Reaktion teilnehmenden Bruchteile aus x und y gegen die anfänglichen Konzentrationen derselben vernachlässigt werden, schreiben:

$$[D_1] = K_1 xy; \quad [D_2] = K_2 xy^2$$

wo K_1 und K_2 die Gleichgewichtskonstanten, $[D_1]$ und $[D_2]$ die Konzentration der entstandenen Teilchenarten bedeuten. Nun hat man einfach die Extinktion als Summe:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1\,[Co(OH_2)_6]^{2+}} + \varepsilon_{1\,D_1} + \varepsilon_{2\,D_2}$$

aufzufassen, wo ε_1-Werte sich immer auf 1 cm Schichtdicke beziehen. Man kann aber unmittelbar schreiben:

$$\varepsilon_{1\,[Co(OH_2)_6]^{2+}} = Ax$$
$$\varepsilon_{1\,D_1} = \chi_1 D_1 = \chi_1 K_1 xy = Bxy; \quad B = \chi_1 K_1$$
$$\varepsilon_{1\,D_2} = \chi_2 D_2 = \chi_2 K_2 xy^2 = Cxy^2; \quad C = \chi_2 K_2$$

um schliesslich durch Summation, zu der Gleichung (3):

$$\varepsilon_1 = Ax + Bxy + Cxy^2$$

zu gelangen.

Was nun die Natur der Produkte D_1 und D_2 anbetrifft, ist es schwer etwas sicheres in dieser Hinsicht zu behaupten. Es bleibt also zwischen den folgenden Möglichkeiten zu entscheiden:

Erster Vorgang:

$$1.\quad [Co(H_2O)_6]^{2+} + Cl^- = [Co(H_2O)_6]Cl^-$$
$$2.\quad [Co(H_2O)_6]^{2+} + Cl^- = \left[Co\,{Cl \atop (H_2O)_5}\right]^- + H_2O$$
$$3.\quad [Co(H_2O)_6]^{2+} + Cl^- = CoCl^- + 6\,H_2O\,.$$

Zweiter Vorgang:

$$1.\quad [Co(H_2O)_6]^{2+} + 2\,Cl^- = [Co(H_2O)_6]Cl_2$$
$$2.\quad [Co(H_2O)_6]^{2+} + 2\,Cl^- = \left[Co\,{Cl_2 \atop (H_2O)_4}\right] + 2\,H_2O$$
$$3.\quad [Co(H_2O)_6]^{2+} + 2\,Cl^- = CoCl_2 + 6\,H_2O$$

welche alle mit den oben vorgeschlagenen Gleichgewichten vereinbar sind. Unter der Annahme, dass die aus $[Co(OH_2)_6]^{2+}$-Ion entstandenen neuen Stoffe, nur dann einen verschiedenen Absorptionskoeffizienten haben können, wenn das Chloratom sich unmittelbar in die Nähe des Kobaltatoms anlagert, infolge der von FAJANS nachgewiesenen Deformation, so kann man das Schema (1) ausschliessen. Es bleiben zuletzt die Reaktionen (2) und (3), welche die Bildung von neuen sechskoordinierten Kobaltkomplexen bzw. die Bildung von undissoziierten $CoCl_2$-Molekülen voraussetzen. Eine Entscheidung zugunsten der einen von diesen Auffassungen ist aus dem oben angeführten Beweismaterial noch nicht zu treffen.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

Cluj (Rumänien), Anorg. und anal.-chem. Laboratorium der Universität.

Spektrophotometrische Untersuchungen über die wässerigen Kupferchloridlösungen.

Von

G. Spacu und J. G. Murgulescu.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 34.)

Konzentrierte Kupferchloridlösungen, bei Gegenwart von Kaliumchloridzusätzen, sind spektralphotometrisch untersucht worden. Es werden quantitative Beziehungen zwischen Extinktionen und Kupfer- bzw. Chlorionenkonzentrationen aufgestellt. Die erhaltenen Gleichungen sind dann diskutiert und interpretiert worden.

Die Kupferchloridlösungen gelten seit langer Zeit als typische Systeme, welche in gewissen Spektralgebiten dem Beerschen Gesetz nicht folgen. Ihr Spektrum bildete deshalb den Gegenstand von zahlreichen Studien[1]). Für die Deutung der beobachteten Abweichungen hat man sowohl chemische, als auch physikalische Vorgänge herangezogen. — Die chemischen Theorien stellen sich wieder, wie bei Kobaltchlorid, als Hydrat- und Komplextheorie[2]) dar. Während die Hydrattheorie durch die Annahme einer stufenweisen Dehydration des hydratisierten Kupferions $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$ auszukommen versucht, nimmt die Komplextheorie die Bildung von komplexen Kupferionen, insbesondere von $[CuCl_4]^{2-}$ an, deren Menge mit der Kupferchloridkonzentration ansteigt.

Ein besonderes Interesse bieten die spektralphotometrischen Messungen von Vaillant[3]), welche mit der Absicht angestellt worden sind, um quantitative Beziehungen zwischen Absorption und Kupferchloridkonzentration zu finden. Als Erklärungen für die Abweichungen von dem Beerschen Gesetz im Rot, zieht dieser Forscher einen physikalischen Vorgang, nämlich die elektrolytische Dissoziation in Betracht, indem die Absorption der Lösungen der Summe der Absorptionen von Kupferionen und von undissoziierten Molekülen gleichgesetzt wird:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1\,\mathrm{Ion}} + \varepsilon_{1\,\mathrm{Molekül}} = K_1 \alpha c + K_2 (1-\alpha) c$$

(die Schichtdicke $d = 1$), wo K_1 und K_2 die Extinktionskoeffizienten

[1]) Für ältere Literatur: Abeggs Handb. d. anorg. Chem. II, 1. Leipzig 1908. S. 576. [2]) Abeggs, loc. cit. [3]) Vaillant, P., Ann. Chim. Physique [7] 28 (1903) 213.

des Kupferions bzw. der undissoziierten Moleküle, c die äquivalente Konzentration der Kupferchloridlösung bedeuten und α den Dissoziationsgrad der sich aus den Leitfähigkeitsmessungen von KOHLRAUSCH ergebenden α-Werte. Die für $\lambda = 640$, 623 und 608 mμ erhaltenen Ergebnisse, stimmen bis zu den höchsten Konzentrationen, wo Diskrepanzen auftreten, gut mit der Formel überein, was von VAILLANT als Stütze der gemachten Annahme angesehen wird.

Diese auf der klassischen Theorie der Dissoziation fussende Formel, kann den neuen elektrostatischen Theorien[1]) nicht standhalten. Es erhebt sich vielmehr die interessante Frage, wo diese Übereinstimmung zwischen α aus Leitfähigkeiten abgeleitet und ε_1 ihren Grund hat?

Neuerlich[2]) sind Untersuchungen über die Absorptionseigenschaften der Kupferchloridlösungen von verschiedenen Seiten unternommen worden. Auf den Einfluss der Halogenidzusätze wurde oftmals hingewiesen (MECKE und LEY, FRENCH und LOWRY, FROMHERZ und MENSCHICK), und eine chemische Deutung der Spektralverschiebungen der Kupferchloridlösungen durch die Annahme von Komplexbildung scheint die bestbegründete zu sein.

In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, den Einfluss der Zusätze von Kaliumchlorid systematisch zu verfolgen, um quantitative Beziehungen zwischen Lichtabsorption einerseits und Chlor- und Kupferionenkonzentrationen andererseits festzustellen, damit man eine klare Einsicht in die vorhandenen Verhältnisse gewinnen kann. Die Betrachtungen, die uns dazu veranlassten, sind gelegentlich des spektralphotometrischen Studiums der wässerigen Kobaltchloridlösungen zusammengefasst[3]), worauf hier verwiesen sei.

Apparatur.

Die Extinktionsmessungen sind wieder mit demselben Spektralphotometer nach KÖNIG-MARTENS, wie bei den Kobaltchloridlösungen, ausgeführt worden. Die Untersuchungen wurden sowohl im Rot für $\lambda = 680$ und 650 mμ, als auch im Blau für die Lichtstrahlung von 436 mμ des Quecksilberlichtbogens unternommen, wo bekanntlich die Abweichungen von dem BEERschen Gesetz in dem sichtbaren Gebiet gross sind. Für die Messungen im Rot wurde der Apparat mit dem filtrierten

[1]) Siehe das Werk von FALKENHAGEN, H., Elektrolyte. Leipzig 1932.
[2]) MECKE, R. und LEY, H., Z. physik. Chem. **111** (1924) 385. GROSS, W., Z. Elektrochem. **30** (1924) 18. DENIER, H. A., VAN DER GON in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, I. Erg.-Bd. (1927) 433. KOCZKÁS, T. V., Z. Physik **59** (1930) 274. BHAGWAT, W. V. und DHAR, N. R., J. physic. Chem. **35** (1931) 2383. FROMHERZ, H. und MENSCHICK, W., Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 1. [3]) SPACU, G. und MURGULESCU, J. G., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 62.

Licht eines Kohlenlichtbogens beleuchtet, dessen Lichtstärke genug gross war, um den Objektiv- und Okularspalt nicht über 0·5 mm öffnen zu müssen, so dass ein hinreichend monochromatisches Lichtbündel zur Verwendung gelang. Das benutzte Filter war ein für das ganze rote Gebiet durchlässiges Glasfilter von Schott u. Gen., Jena Nr. 23646.

Es wurden konzentrierte, fast gesättigte Stammlösungen von Kupfer- und Kaliumchlorid aus Präparaten purris. von Merck bereitet, von eventuellen Verunreinigungen abfiltriert und mindestens bis auf 0·5%, durch potentiometrische Bestimmungen des Chlors, eingestellt. Für die Herstellung der Messlösungen wurde genau, wie bei Kobaltchloridlösungen angegeben, verfahren. Alle Messungen beziehen sich auf die konstante Temperatur von 20° C. Da sich am Anfang, bis sich vielleicht die Gleichgewichte in den Lösungen einstellen, die Messungsergebnisse mit der Zeit sichtbar verändern, wurden die Extinktionsmessungen in jedem Falle mehrere Tage nacheinander verfolgt, bis sie konstante Werte angenommen haben. Nur diese Werte kommen für die folgenden Rechnungen in Betracht.

Ergebnisse.

1. $\lambda = 650$ und $680\ \mathrm{m}\mu$.

Die Konzentrationen der untersuchten Kupferchloridlösungen betrugen: 0·25, 0·50 und 1·00 mol. Für jede Kupferkonzentration wurde durch Zusätze von Kaliumchlorid, die gesamte Chlorionenkonzentration, welche nicht mit der *KCl*-Konzentration zu verwechseln ist, systematisch bis auf 4 mol. verändert. Es seien nur die für $\lambda = 650\ \mathrm{m}\mu$ erhaltenen Ergebnisse näher betrachtet, da die Verhältnisse für $\lambda = 680\ \mathrm{m}\mu$ ganz analog sind, und darum geben wir die entsprechende Gleichung nur am Schlusse wieder.

Eine leichte Übersicht der erhaltenen Regelmässigkeiten, gestatten die graphischen Darstellungen in den Fig. 1 und 2.

Fig. 1.

In der Fig. 1 sind in Abszissen die Chlorionenkonzentrationen, in Ordinaten die sich auf 1 cm Schichtdicke beziehenden Extinktionen ε_1 aufgetragen. Die Abhängigkeit der ε_1-Werte von der Chlorionenkonzentration y, ist für jede Kupferchloridkonzentration durch eine lineare Gleichung:

$$\varepsilon_1 = A_1 + A_2 y \qquad (1)$$

wiedergegeben, wo A_1 und A_2 je nach der Kupferkonzentration verschieden sind. — Die Abhängigkeit der ε_1-Werte von der Kupfer-

ionenkonzentration x, für jede Chlorionenkonzentration ist aus der Fig. 2 zu ersehen. In diesem Falle gilt einfach:

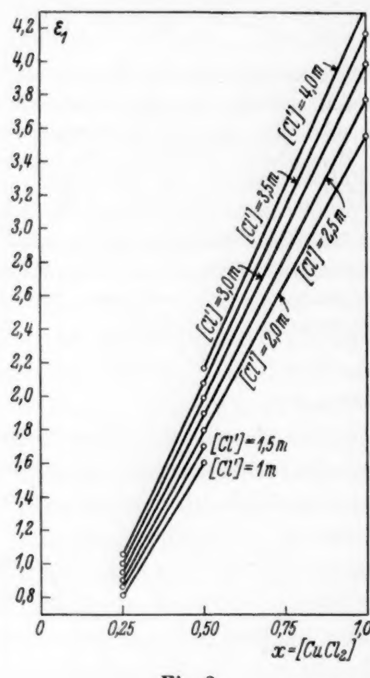


Fig. 2.

$$\varepsilon_1 = Mx, \tag{2}$$

wo M eine Funktion von y ist. Durch Vereinigung von (1) mit (2) erhält man die allgemeine Gleichung:

$$\varepsilon_1 = Ax + Bxy \tag{3}$$

welche die Abhängigkeit der Extinktionen pro 1 cm Schichtdicke von der Kupfer- und Chlorionenkonzentration wiedergibt. A und B sind jetzt Konstanten, die in dem betrachteten Falle die Werte:

$$A = 2\text{·}850, \quad B = 0\text{·}383$$

annehmen.

Die Tabellen 1, 2 und 3, die sich auf die drei untersuchten Kupferchloridlösungen beziehen, gestatten einen Vergleich der erhaltenen Messungsergebnisse mit den nach (3) berechneten Werten. Die Spalten bedeuten nacheinander:

y = die molare Chlorionenkonzentration;

ε = den Mittelwert der mit dem Apparat gemessenen Extinktionen $\log J_0/J$;

ε_1 = (gefunden), die sich daraus ergebenden Extinktionen pro 1 cm Schichtdicke, nach dem Gesetz von Lambert berechnet;

ε_1 = (berechnet), die nach der Gleichung (3) berechneten ε_1-Werte.

Tabelle 1. 0·25 mol. $CuCl_2$-Lösung.

y	ε	ε_1 (gef.)	ε_1 (ber.)
0·50	0·7661	0·7661	0·7604
1·00	0·8119	0·8119	0·8082
1·50	0·8571	0·8571	0·8561
2·00	0·9023	0·9023	0·9039
2·50	0·9505	0·9505	0·9518
3·00	0·9982	0·9982	0·9996
3·50	1·0550	1·0550	1·0475

Tabelle 2. 0·50 mol. $CuCl_2$-Lösung.

y	ε	ε_1 (gef.)	ε_1 (ber.)
1·00	0·8027	1·6054	1·6165
1·50	0·8500	1·7000	1·7122
2·00	0·8986	1·7972	1·8080
2·50	0·9495	1·8990	1·9037
3·00	0·9989	1·9978	1·9995
3·50	1·0385	2·0770	2·0952
4·00	1·0877	2·1754	2·1910

Tabelle 3. 1·00 mol. $CuCl_2$-Lösung.

y	ε	ε_1 (gef.)	ε_1 (ber.)
2·00	0·8898	3·5592	3·6160
2·50	0·9424	3·7696	3·8073
3·00	0·9965	3·9860	4·0290
3·50	1·0423	4·1692	4·2205
4·00	1·0872	4·3488	4·3820

Ebenso sind die bei 680 mμ erhaltenen Ergebnisse durch die Gleichung:

$$\varepsilon_1 = 5{\cdot}00\, x + xy \qquad (4)$$

wiedergegeben. Im letzteren Falle ist der Koeffizient B (gleich eins) grösser als für $\lambda = 650$ mμ und folglich auch die Abweichungen von dem Beerschen Gesetz beträchtlicher.

2. $\lambda = 436$ mμ.

Es wurden Kupferchloridlösungen von den Konzentrationen 0·25, 0·5, 0·75, 1·00 und 1·50 mol. untersucht, deren Chlorionengehalt, wie oben, durch Zusätze von Kaliumchlorid bis auf 4 mol. erhöht wurde. Die Ergebnisse sind in den Fig. 3, 4 und 5 veranschaulicht.

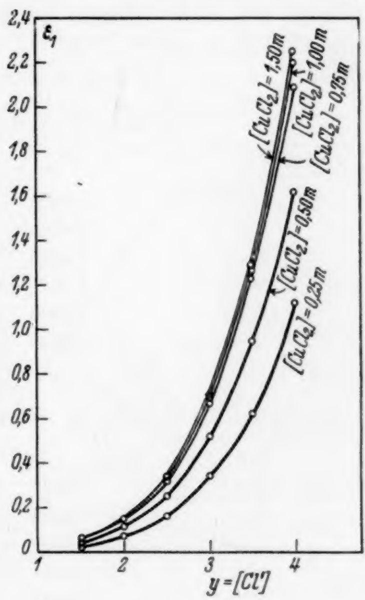


Fig. 3.

In der Fig. 3 ist für jede Kupferkonzentration, die Abhängigkeit zwischen den Chlorionenkonzentrationen und den auf 1 cm Schichtdicke bezogenen Extinktionen ε_1 wiedergegeben. Man sieht, dass hier die Verhältnisse komplizierter als im Rot sind. Um die gesuchte Abhängigkeit noch anschaulicher zu

machen, zeigt die Fig. 4 in den Abszissen die vierte Potenz der Chlorionenkonzentration y, in den Ordinaten die ε_1-Werte. Man gelangt also zu dem Schlusse, dass, wenn der Kupferchloridgehalt der Lösungen konstant bleibt, die ε_1-Werte bei veränderlichen Chlorionenkonzentrationen y, der vierten Potenz der letzteren proportional sind:

$$\varepsilon_1 = C y^4, \qquad (5)$$

wo C selbstverständlich eine Funktion der Kupferionenkonzentration x ist, von der weiter unten die Rede sein wird.

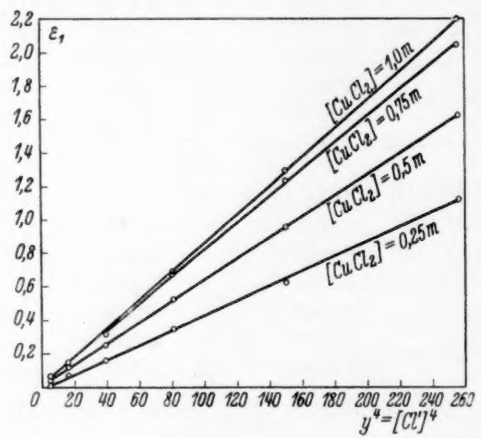


Fig. 4.

Die Tabellen 4, 5, 6, 7 und 8, welche die Messergebnisse enthalten, bestätigen in grossen Zügen die erwähnte Gesetzmässigkeit. Die ersten drei Spalten beziehen sich auf dieselben Grössen, wie die vorigen drei Tabellen; die letzte Spalte enthält die sich daraus ergebenden Werte für die Konstante C.

Tabelle 4. 0·25 mol. $CuCl_2$-Lösung.

y	ε	ε_1 (gef.)	ε_1 (ber.)
1·50	0·6425	0·0257	(5·07)
2·00	0·8700	0·0725	4·53
2·50	0·8290	0·1658	4·24
3·00	1·6910	0·3382	4·17
3·50	1·2300	0·6150	4·10
4·00	1·1188	1·1188	4·37

Tabelle 5. 0·50 mol. $CuCl_2$-Lösung.

y	ε	ε_1 (gef.)	ε_1 (ber.)
1·50	0·9823	0·0393	(7·75)
2·00	1·2888	0·1074	6·71
2·50	1·2400	0·2480	6·35
3·00	1·0414	0·5207	6·43
3·50	0·9546	0·9546	6·36
4·00	0·8099	1·6198	6·33

Tabelle 6. 0·75 mol. $CuCl_2$-Lösung.

y	ε	ε_1 (gef.)	ε_1 (ber.)
1·50	1·4250	0·0570	(11·26)
2·00	1·7352	0·1446	8·87
2·50	1·5850	0·3170	8·11
3·00	1·3451	0·6725	8·30
3·50	1·2283	1·2283	8·18
4·00	1·0465	2·0930	8·18

Tabelle 7. 1·00 mol. $CuCl_2$-Lösung.

y	ε	ε_1 (gef.)	ε_1 (ber.)
2·00	1·7044	0·1420	8·87
2·50	1·5765	0·3153	8·07
3·00	1·3838	0·6919	8·54
3·50	1·2733	1·2733	8·49
4·00	1·0995	2·1990	8·59

Tabelle 8. 1·50 mol. $CuCl_2$-Lösung.

y	ε	ε_1 (gef.)	ε_1 (ber.)
3·00	1·4000	0·7000	8·64
3·50	1·2802	1·2802	8·53
4·00	1·1350	2·2700	8·86

Aus den angeführten Ergebnissen ist zu bemerken, dass für kleine Chlorionenkonzentrationen, die einfache Gesetzmässigkeit (5), bei den 0·25, 0·50 und 0·75 mol. Kupferchloridlösungen nicht mehr gilt; die abweichenden C-Werte sind in Klammern eingeschlossen. Die Rechnung zeigt nun, dass mit einer Gleichung von der Form:

$$\varepsilon_1 = Cy^4 + Dy, \qquad (6)$$

wo C und D wieder Funktionen der Kupferchloridkonzentrationen sind, man die experimentellen Ergebnisse besser als mit der Gleichung (5) wiedergeben kann. Daraus ist zu schliessen, dass der Gang der ε_1-Werte von zwei sich überlagernden Vorgängen bestimmt ist: für grosse Chlorionenkonzentrationen verschwindet Dy gegen Cy^4 so, dass hier die einfache Gleichung (5) gilt.

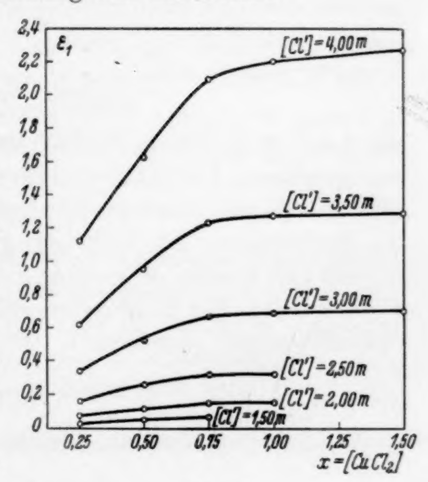


Fig. 5.

Was nun die Abhängigkeit der ε_1-Werte von der Kupferionen-

konzentration anbetrifft, so ist dieselbe für jede Chlorionenkonzentration in der Fig. 5 dargestellt. Hier sind die Verhältnisse verwickelter und eine theoretisch begründete Gleichung ist schwer aufzufinden. Beiläufig sei bemerkt, dass die angeführten Kurven sich als Sättigungskurven vorstellen und dass in der allgemeinen Gleichung für ε_1:

$$\varepsilon_1 = P y^4 f(x)$$

wo P eine Konstante bedeutet, der Ausdruck in x unexplizit bleibt.

Schlussfolgerungen.

Aus den vorstehenden Messungen geht zuerst hervor, dass die in dem sichtbaren Gebiet auftretenden Abweichungen von dem Beerschen Gesetz, von zwei bestimmten Vorgängen verursacht werden.

Für die Absorptionsbande im Rot sind die Extinktionen ε_1 pro 1 cm Schichtdicke durch die Gleichung (3):

$$\varepsilon_1 = A x + B x y$$

vorauszuberechnen, wo A und B von den Wellenlängen abhängen. Bei kleinen Konzentrationen verschwindet xy gegen x und das Beersche Gesetz:

$$\varepsilon_1 = A x$$

gewinnt seine Gültigkeit wieder. Die Deutung der Gleichung (3) kann, wenn man sie nicht als blosse Interpolationsformel betrachtet, in derselben Weise, wie gelegentlich in unseren Untersuchungen über Kobaltchloridlösungen angegeben ist, durchgeführt werden, mit dem Unterschiede, dass hier das Kupferion in den wässerigen Lösungen, bekanntlich als Tetrahydrat $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$ vorhanden ist. Der aufzufassende Vorgang lautet dann:

$$[Cu(OH_2)_4]^{2+} + Cl^- \rightleftarrows S,$$

wo S das entstandene Produkt bedeutet, das einen vom Tetrahydrat verschiedenen Absorptionskoeffizienten besitzt. Wenn man für das sich einstellende Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz ansetzt, und die Extinktionen der Lösungen gleich der Summe derer von Tetrahydrat und S setzt, so gelangt man zu einer Gleichung von derselben Form wie (3). Für Einzelheiten sei auf die frühere Arbeit über Kobaltchloridlösungen verwiesen[1]). Ob nun S ein tetrakoordiniertes Ion $\left[Cu\begin{matrix}Cl\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]^+$ oder eine unvollkommene Dissoziationsstufe $CuCl^-$ darstellt, bleibt aus den dort angeführten Gründen unbestimmt.

[1]) Spacu, G. und Murgulescu, J. G., loc. cit.

Wie schon oben bemerkt ist, sind die Abweichungen von dem BEERschen Gesetz im Blau von zwei sich überlagernden Vorgängen verursacht. Jedem Vorgang entspricht in der Gleichung (6) ein Ausdruck in y

$$\varepsilon_1 = Cy^4 + Dy.$$

Weil aber der Ausdruck Cy^4 weitgehend überwiegt, kann man von Dy, das natürlich dieselbe Bedeutung wie in (3) besitzt, absehen, um die einfache Gleichung (5)

$$\varepsilon_1 = Cy^4$$

näher zu betrachten.

Nun ist die Absorption des Tetrahydrats $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$ für 436 mμ, wie es sich aus Vorversuchen ergab, sehr klein. So fand man für eine 0·25 mol. Kupferchloridlösung in Abwesenheit von Kaliumchlorid: $\varepsilon_1 = 0{\cdot}003$. In verdünnten Lösungen ist ein noch kleinerer Wert zu erwarten; die Messungen sind aber wegen der Hydrolyse unsicherer. Man kann also die Absorption von $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$ vernachlässigen, wenn die Absorption in diesem Gebiete einzig dem, gemäss der Gleichung:

$$[Cu(OH_2)_4]^{2+} + 4\,Cl^- \rightleftarrows [CuCl_4]^{2-} + 4\,H_2O$$

entstandenen Komplexion $[CuCl_4]^{2-}$ zuzuschreiben ist:

$$\varepsilon_1 = \chi\,\big[[CuCl_4]^{2+}\big] \tag{a}$$

wo die Klammer [ ] die Konzentration und χ den Extinktionskoeffizienten des Komplexions bedeuten.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes gibt unmittelbar:

$$\big[[Cu(OH_2)_4]^{2+}\big]\,[Cl^-]^4 = K_1\big[[CuCl_4]^{2-}\big]\,[H_2O]^4,$$

die Klammern beziehen sich auf Konzentrationen, K_1 auf die Gleichgewichtskonstante. Wenn man die aus $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$-Ionen und Chlorionen in der Reaktion verschwindenden Anteile, gegen die ursprünglichen Konzentrationen x und y derselben vernachlässigt, und die Wasserkonzentration als konstant ansieht, so kann man setzen:

$$xy^4 = K\,\big[[CuCl_4]^{2-}\big]. \tag{b}$$

Diese Vereinfachung ist dadurch berechtigt, dass sich bekanntlich die Verbindung $[CuCl_4]K_2$ als echtes Doppelsalz verhält und folglich nur in geringen Mengen das $[CuCl_4]^{2-}$-Ion in Lösungen vorhanden sein kann. Durch Vereinigung von (a) mit (b) erhält man:

$$\varepsilon_1 = \frac{\chi}{K}\,xy^4, \tag{c}$$

welche für eine konstante Kupferkonzentration x, in die Gleichung (5):

$$\varepsilon_1 = Cy^4;\quad \left(\frac{\chi}{K}\,x = C\right)$$

übergeht. — Unter den gemachten Annahmen findet man also die in der Gleichung (5) enthaltene Gesetzmässigkeit wieder.

Nach der Gleichung (c) wäre zu erwarten, dass für konstante Chlorionenkonzentrationen, ε_1 sich linear mit x ändern muss. Dies trifft aber, wie Fig. 5 zeigt, nicht zu, was darauf hinweist, dass man eine nicht statthafte Vereinfachung in die Ableitung von (c) eingeführt hat. — Das kann unzweifelhaft nur hinsichtlich der Wasserkonzentration zutreffen, welche wegen ihrer hohen Potenz für die Vorgänge eine massgebende Rolle spielen muss. Der Gang der in Fig. 5 gezeichneten Kurven besagt nichts anderes, als dass bei einer Verteilung des Kupferions zwischen den Wassermolekülen und den Chlorionen zur Bildung des Tetrahydrates $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$ bzw. des Komplexions $[CuCl_4]^{2-}$ diese Verteilung immer mehr zugunsten des Tetrahydrates sich verschiebt, und das erweckt den Eindruck, als ob die Wirkung des Wassers beständig mit der Kupferkonzentration anwüchse. Nähere Untersuchungen über diese Verhältnisse sind in Angriff genommen.

Zusammenfassung.

Es wurden spektralphotometrische Untersuchungen über die Kupferchloridlösungen in Anwesenheit von wachsenden Zusätzen von Kaliumchlorid, sowohl im Rot für $\lambda = 650$ und $680\ m\mu$, als auch im Blau für $436\ m\mu$ angestellt.

Für die in den Absorptionsbanden von Rot und Blau auftretenden Abweichungen von dem Beerschen Gesetz, sind quantitative Beziehungen aufgefunden worden.

Während für die Deutung der Spektralverschiebungen im Rot sich zwei Annahmen: die der Bildung eines tetrakoordinierten $\left[Cu\begin{matrix}Cl\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]^{+}$-Ions oder einer undissoziierten Stufe $CuCl^-$, als gleichberechtigt erweisen, sind im Gegenteil die Abweichungen von dem Beerschen Gesetz im Blau sicherlich auf das Vorhandensein des Komplexions $[CuCl_4]^{2-}$ zurückzuführen.

Es ergaben sich keine Anhaltspunkte für die oft angenommene Hydrattheorie.

Cluj (Rumänien), Anorgan.- und analytisch-chem. Laboratorium d. Universität.

Über die Beziehung der Ionenbeweglichkeiten zur Zähigkeit des Mediums.

Von

Gösta Angel.

(Eingegangen am 21. 6. 34.)

Es wird gezeigt, dass die JOHNSTONsche Gleichung $l_t = k \cdot \varphi^m$ im Einklang mit den KOHLRAUSCHschen Messergebnissen steht und deshalb experimentell gut begründet ist. Sie gilt sowohl für die Ionen als für die Elektrolyte. Die H^+- und OH^--Ionen bzw. die Säuren und Basen scheinen keine Ausnahme zu bilden. Es wird gezeigt, dass $k = l_{18}$, wenn die Fluidität in relativem Masse ausgedrückt wird, und dass m das Verhältnis zwischen den Temperaturkoeffizienten für l und φ ist.

Durch die Ausführungen ergibt sich eine allgemeinere Gültigkeit der JOHNSTONschen Gleichung, als man früher geglaubt hat, und eine grössere Anwendbarkeit derselben.

Einleitung.

Bekanntlich hat man schon früh das STOKESsche Gesetz auf die Bewegung der elektrolytischen Ionen übertragen wollen. Bei der experimentellen Prüfung hat man in erster Linie die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Beweglichkeiten in Betracht gezogen, um den Einfluss einer eventuellen Änderung des Dissoziationsgrades und des inneren Feldes auszuschalten. Es hat sich dabei ergeben, besonders dank der sehr umfassenden Untersuchungen von WALDEN, dass in nicht-wässerigen Lösungen das Produkt $l \cdot \eta$ von der Beweglichkeit eines Ions und dem Koeffizienten der inneren Reibung des Lösungsmittels gemäss dem STOKESschen Gesetz in der Regel konstant bleibt, wenn die Zähigkeit der Flüssigkeit durch Änderung der Temperatur geändert wird.

Die durchaus wichtigsten Lösungen, nämlich die wässerigen Lösungen anorganischer Ionen, zeigen aber beträchtliche Abweichungen von dieser einfachen Gesetzmässigkeit, indem das Produkt $l \cdot \eta$ bei zunehmender Temperatur bzw. abnehmender Zähigkeit in der Regel abnimmt. Für diese Abweichungen hat man bisher keine befriedigende theoretische Erklärung, nicht einmal in qualitativer Hinsicht, finden können[1]).

[1]) Vgl. WIEN, M., Ann. Physik **77** (1925) 584; ULICH, H., „Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen". Berlin 1926.

Um dieser wichtigen Frage nähertreten zu können, scheint es unter solchen Umständen in erster Linie erwünscht, eine empirische Formel zu finden, die die Beziehung der Beweglichkeit eines Ions zur Zähigkeit des Mediums auch bei Abweichungen vom STOKESschen Gesetz wiederzugeben vermag.

Die vorliegende Arbeit bezweckt eine diesbezügliche Untersuchung auf rein empirischem Wege, wobei ausschliesslich die Verhältnisse in wässerigen Lösungen bei unendlicher Verdünnung in Betracht gezogen werden.

Zuerst wollen wir eine kritische Übersicht über die älteren Untersuchungen auf dem betreffenden Gebiete geben, die sich auf eine von JOHNSTON bereits 1909 aufgestellte empirische Gleichung gründen.

JOHNSTONsche Gleichung.

Als einen Ausdruck von allgemeinerer Gültigkeit als die STOKESsche Formel für die Abhängigkeit der Beweglichkeit l eines Ions von der Zähigkeit η bzw. der Fluidität φ des Mediums stellte JOHNSTON[1]) folgende empirische Gleichung auf:

$$l = \frac{k}{\eta^m} = k\varphi^m.$$

Hier sind m und k Konstanten, die für die verschiedenen Ionen verschiedene Werte besitzen. Für die Ionen, die dem STOKESschen Gesetz gehorchen, soll natürlich $m = 1$ sein, während für die anderen Ionen, d. h. die meisten anorganischen Ionen in wässeriger Lösung, m etwas kleiner als 1 sein soll.

JOHNSTON prüfte die Formel an den bekanntesten Ionen für unendliche Verdünnung und fand eine befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund ausser für die H^+- und OH^--Ionen Bemerkenswert ist ferner, dass er für einige Ionen m-Werte grösser als 1 fand, z. B. für Li^+ 1·05 und für La^{3+} 1·03, was schwer zu erklären ist.

WASHBURN[2]) versuchte die JOHNSTONsche Gleichung auf konzentriertere Lösungen zwecks Berechnung des Dissoziationsgrades bei höheren Konzentrationen zu übertragen, eine Frage, worauf wir hier nicht eingehen werden. Er wies ferner darauf hin, dass, wenn die Ionen eines Elektrolyten dem JOHNSTONschen Gesetz gehorchen, dies annähernd auch für den ganzen Elektrolyten zutrifft. Nach ihm liess

[1]) JOHNSTON, J., J. Amer. chem. Soc. **31** (1909) 1010. [2]) WASHBURN, E. W., J. Amer. chem. Soc. **33** (1911) 1461.

sich die Gleichung weder auf die H^+- und OH^--Ionen noch auf die Säuren und Basen anwenden.

SCHREINER[1]) nahm die letztere Frage wieder auf und prüfte die Gleichung an H^+, OH^-, HNO_3, $NaOH$ und $Ba(OH)_2$. Er schloss im Gegensatz zu JOHNSTON und WASHBURN, dass die Gleichung auch in diesen Fällen gültig wäre.

Da die Frage, ob die H^+- und OH^--Ionen demselben Gesetz wie die anderen Ionen gehorchen oder ob sie eine Sonderstellung einnehmen, ein grosses Interesse darbietet, hat der Verfasser einige der Berechnungen von SCHREINER kontrolliert, und zwar für H^+, OH^- und HNO_3. Es ergab sich dabei, dass die Logarithmen der zugrundegelegten Leitfähigkeitszahlen nur annähernd geradlinige Funktionen von log φ waren, indem die Kurven eine geringe gegen die log φ-Achse konkave Krümmung zeigten. Es wurde ferner bemerkt, dass die SCHREINERschen Formeln nicht ganz richtige (d. h mit den zugrunde gelegten Zahlen übereinstimmende) Werte der Leitfähigkeit bei 18° gaben, z. B. für OH^- $l_{18} = 157$ statt 172 (nach SCHREINER), für H^+ $l_{18} = 316$ statt 314 und für HNO_3 $l_{18} = 369$ statt 377. Im ersteren Falle rührt die Abweichung wahrscheinlich von einem Druckfehler her[2]), indem der Koeffizient m für das OH^--Ion $= 0\cdot70$ angegeben wird, während die SCHREINERschen Zahlen in der Tat die Grösse $m = 0\cdot72$ ergeben. Bei Verwendung des letzteren Koeffizienten ergibt sich dann $l_{18} = 172$.

Diese Prüfung hat also für die H^+- und OH^--Ionen zwar keine genaue aber wohl eine annähernde Erfüllung ergeben. Dasselbe gilt nun auch von der Prüfung von JOHNSTON an den anderen Ionen. Es ist hierbei zu bemerken, dass die von JOHNSTON und SCHREINER zur Prüfung der JOHNSTONschen Gleichung zugrunde gelegten Werte der Ionenbeweglichkeiten, namentlich die bei höheren Temperaturen, wahrscheinlich mit kleinen Fehlern behaftet sind. Unter diesen Umständen ist die bei diesen Prüfungen gefundene Erfüllung der JOHNSTONschen Gleichung so gut wie nur zu erwarten. Gegen die von den genannten Autoren angewandte Methode zur Auswertung der Koeffizienten lässt sich immerhin die Anmerkung machen, dass den Beweglichkeiten bei 18° und überhaupt bei niedrigeren Temperaturen, die selbstverständlich am zuverlässigsten sind, kein grösseres Gewicht

[1]) SCHREINER, Z. anorg. allg. Chem. **122** (1922) 222. [2]) Bei SCHREINER steht auch irrtümlich Viscosität η statt Fluidität φ.

gegeben worden ist als den viel unsicheren Zahlen für höhere Temperaturen.

Die bisher genaueste Prüfung der JOHNSTONschen Gleichung stammt von WALDEN und ULICH[1]) her. Sie führten eine Neuberechnung der Beweglichkeiten folgender Ionen für 0°, 18°, 25° und 100° aus: Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, $(C_2H_5)_4N^+$, Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-, ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^- und $C_6H_2(NO_2)_3O^-$. Sie fanden, dass die Gleichung mit grosser Genauigkeit für diese Ionen galt. Wir werden im folgenden auf diese bemerkenswerte Untersuchung zurückkommen.

Die Gleichung von JOHNSTON hat immerhin keine grössere Beachtung gewonnen. Die Benutzung einer logarithmischen Funktion mit zwei rein empirischen Konstanten wirkt auch wenig ansprechend, zumal die Auswertung der Konstanten verhältnismässig umständlich ist. Ferner besitzen die Konstanten verschiedene Grössen für die verschiedenen Ionen und man hat hierbei keine quantitativen Regelmässigkeiten sicher feststellen können. Es scheint deshalb, als könnte die Gleichung kaum Ausdruck für eine allgemeine Gesetzmässigkeit sein.

Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten und der Fluidität.

Bekanntlich hat KOHLRAUSCH aus seinen umfassenden und genauen Leitfähigkeitsmessungen empirische Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten in wässerigen Lösungen abgeleitet. Es ist ferner die Grösse der Fluidität des Wassers bei verschiedenen Temperaturen von mehreren Forschern mit grosser Genauigkeit experimentell bestimmt worden. Es schien nun dem Verfasser wohl angebracht, in erster Linie dieses zuverlässige Material heranzuziehen, wenn man der Frage der Beziehung der Ionenbeweglichkeiten zur Fluidität des Mediums auf empirischem Grunde nähertreten will. Es leuchtet ein, dass, wenn man einerseits die Beziehung der Beweglichkeit zur Temperatur und anderseits diejenige der Fluidität zur Temperatur in einer geeigneten Form auszudrücken vermag, man daraus die Beziehung der Beweglichkeit zur Fluidität ableiten kann.

Für die Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten in unendlich verdünnten wässerigen Lösungen stellte KOHLRAUSCH[2]) die folgende Näherungsformel auf:

$$l_t = l_{18}[1 + c(t-18) + c'(t-18)^2]. \quad (1)$$

[1]) WALDEN und ULICH, Z. physik. Chem. **107** (1923) 219. [2]) KOHLRAUSCH und HOLBORN, „Das Leitvermögen der Elektrolyte", 2. Aufl., S. 126.

Er machte ferner die wahrscheinliche Annahme, dass die Konstanten c und c' bei den Ionen in derselben Weise voneinander abhängen wie von ihm bei den Elektrolyten gefunden wurde, so dass man in erster Annäherung schreiben kann:

$$c' = 0{\cdot}0163\,(c - 0{\cdot}0174). \qquad (2)$$

Kohlrausch zeigte, dass diese Formeln in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund innerhalb des Messungsbereiches 0°—35° standen.

Über die Fluidität des Wassers liegen zahlreiche Untersuchungen vor, die von Bingham und Jackson[1]) einer kritischen Prüfung unterzogen wurden. Die von ihnen ermittelten Werte der Fluidität sind wahrscheinlich die genauesten, die heute zur Verfügung stehen, und wir werden dieselben im folgenden benutzen. Die von den genannten Autoren aufgestellte Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Fluidität eignet sich aber wenig gut zur Gegenüberstellung der Kohlrauschschen Formeln, sondern es ist zu diesem Zwecke natürlich eine Näherungsformel von derselben Form wie die Gleichung (1) vorzuziehen. Wir schreiben also:

$$\varphi_t = \varphi_{18}\,[1 + a(t-18) + a'(t-18)^2]. \qquad (3)$$

Nach Bingham und Jackson ist $\varphi_{18} = 94{\cdot}71$ und berechnet sich $a = \frac{1}{\varphi_{18}} \cdot \frac{\varphi_{20} - \varphi_{16}}{20 - 16} = 0{\cdot}02508$. Wenn wir alsdann die Konstante a' nach der Formel (2) von Kohlrausch berechnen:

$$a' = 0{\cdot}0163\ (0{\cdot}02508 - 0{\cdot}0174) = 0{\cdot}0001252,$$

so ergibt sich, dass die erhaltene Formel[2]):

$$\varphi_t = 94{\cdot}71\,[1 + 0{\cdot}02508\,(t-18) + 0{\cdot}0001252\,(t-18)^2] \qquad (4)$$

die Messergebnisse von Bingham und Jackson innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Kohlrauschschen Formeln mit grosser Genauigkeit wiederzugeben vermag. So berechnet sich $\varphi_0 = 55{\cdot}79_5$ gegenüber 55·80 nach Bingham und Jackson und $\varphi_{35} = 138{\cdot}51$ statt 138·40. Noch bei 50° beträgt die Abweichung nur $+0{\cdot}5\,\%$, indem es sich berechnet $\varphi_{50} = 182{\cdot}87$ statt 182·00.

Es hat sich somit ergeben, dass die von Kohlrausch *ermittelte Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit eines Iones*

---

[1]) Bingham und Jackson, Bull. Bur. Stand. **14** (1919) 59.

[2]) Vgl. die von Kohlrausch seinerzeit herangezogene Heydweillersche Näherungsformel:

$$\varphi_t = 94{\cdot}74\,[1 + 0{\cdot}0249\,(t-18) + 0{\cdot}000111\,(t-18)^2].$$

mit der Temperaturabhängigkeit der Fluidität des Wassers nach BINGHAM und JACKSON äusserst genau übereinstimmt, wenn $c=a$. Wenn die Temperaturfunktion mit $f(t)$ bezeichnet wird, kann man also im betreffenden Falle schreiben:

$$l_t = l_{18} \cdot f(t)$$

$$\varphi_t = \varphi_{18} \cdot f(t).$$

Daraus folgt:

$$\frac{l_t}{\varphi_t} = \frac{l_{18}}{\varphi_{18}} = \text{konstant}$$

und ferner:

$$\frac{1}{l_t} \cdot \frac{dl}{dt} = \frac{1}{\varphi_t} \cdot \frac{d\varphi}{dt}.$$

Dies besagt, dass, wenn der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit eines Iones gleich 0·0251 bei 18° ist, dieses Ion dem STOKESschen Gesetz gehorcht und die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit und der Temperatur bei allen Temperaturen innerhalb des Messungsbereiches 0° bis 35° einander gleich sind. Bekanntlich trifft dies nur für einige einzelne, nämlich für grosse, langsam wandernde Ionen zu.

Für die meisten Ionen ist aber der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit kleiner als derjenige der Fluidität. Wir werden nun diesen Fall betrachten und wollen dabei annehmen, dass der Koeffizient c gleich dem Bruchteil m von dem Koeffizienten a ist, so dass also die Beziehung besteht:

$$c = m \cdot a. \tag{5}$$

Aus den KOHLRAUSCHschen Temperaturkoeffizienten ergibt sich, dass die Grösse von m für alle Ionen zwischen 1 und 0·85 liegt, ausser den OH^-- und H^+-Ionen, für welche $m = 0·718$ bzw. 0·614.

Es liegt nahe zu vermuten, dass das Verhältnis $m = c/a$ zwischen den betreffenden Temperaturkoeffizienten bei 18° bei veränderter Temperatur konstant bleibt. Um dies zu untersuchen, gehen wir von der Gleichung:

$$\varphi_t = \varphi_{18}\,[1 + 0·0251\,(t-18) + 0·000125\,(t-18)^2] \tag{4}$$

und der aus den Formeln (1), (2) und (5) sich ergebenden Gleichung:

$$l_t = l_{18}[1 + m \cdot 0·0251\,(t-18) + (m \cdot 0·000409 - 0·000284)(t-18)^2] \tag{6}$$

aus. Drückt man nun wie gewöhnlich die Temperaturkoeffizienten in Teilen der Fluidität bzw. der Beweglichkeit bei 18° aus und leitet $1/\varphi_{18} \cdot d\varphi/dt$ bzw. $1/l_{18} \cdot dl/dt$ aus den Gleichungen (4) und (6) ab, so ergibt sich bei näherer Untersuchung, dass diese Grössen bei wechselnder Temperatur nicht untereinander proportional bleiben. Drückt man

hingegen die Temperaturkoeffizienten in Teilen der Fluidität bzw. der Beweglichkeit bei t° aus, so ergibt sich eine annähernde Proportionalität der Koeffizienten bei wechselnder Temperatur, wie aus der folgenden Berechnung hervorgeht.

Aus der Gleichung (4) berechnet sich:

$$\frac{1}{\varphi_t}\frac{d\varphi}{dt} = 0{\cdot}0251\,\frac{1+0{\cdot}01\,(t-18)}{1+0{\cdot}0251\,(t-18)+0{\cdot}000125\,(t-18)^2}. \tag{7}$$

Durch Division findet man, dass diese Gleichung sich näherungsweise in folgender Form schreiben lässt:

$$\frac{1}{\varphi_t}\frac{d\varphi}{dt} \cong \frac{0{\cdot}0251}{1+0{\cdot}0151\,(t-18)}. \tag{8}$$

Aus der Gleichung (6) ergibt sich ferner:

$$\frac{1}{l_t}\frac{dl}{dt} = m\cdot 0{\cdot}0251\,\frac{1+\left(0{\cdot}0326-\frac{0{\cdot}0226}{m}\right)(t-18)}{1+m\cdot 0{\cdot}0251\,(t-18)+(m\cdot 0{\cdot}000409-0{\cdot}000284)\,(t-18)^2}. \tag{9}$$

Wenn man den Zähler des Bruches im Nenner dividiert, so lässt sich zeigen, dass sich innerhalb des Gültigkeitsbereiches der zugrunde gelegten empirischen Gleichungen und für m-Werte, die zwischen 1 und 0·85 liegen, die Formel (9) näherungsweise in folgender Form schreiben lässt:

$$\frac{1}{l_t}\frac{dl}{dt} \cong \frac{m\cdot 0{\cdot}0251}{1+0{\cdot}0151\,(t-18)}. \tag{10}$$

Unter den genannten Voraussetzungen ergibt sich alsdann aus (8) und (10):

$$\frac{1}{l_t}\frac{dl}{dt} \cong m\cdot\frac{1}{\varphi_t}\frac{d\varphi}{dt}, \tag{11}$$

bzw.

$$c_t \cong m\cdot a_t,$$

wenn die Temperaturkoeffizienten, ausgedrückt in Teilen der Fluidität bzw. der Beweglichkeit bei der Temperatur t°, mit a_t bzw. c_t bezeichnet werden.

Um deutlicher zu veranschaulichen inwieweit diese Gesetzmässigkeit erfüllt ist, dient die Tabelle 1 unten. In der zweiten Zeile steht die Temperaturfunktion des Temperaturkoeffizienten der Fluidität, wie sie sich aus der Zusammenstellung von Bingham und Jackson ergibt. Der Temperaturkoeffizient ist hierbei mittels der folgenden Gleichung berechnet: $a_t = \frac{1}{\varphi_t}\cdot\frac{\varphi_{t+2}-\varphi_{t-2}}{4}$. Die dritte Zeile enthält dieselbe Temperaturfunktion, berechnet nach der Formel (7). Dann folgt die Temperaturfunktion der Beweglichkeit, berechnet mit Hilfe der Formel (9).

Tabelle 1. Temperaturabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Fluidität des Wassers und desjenigen der Ionenbeweglichkeiten.

	Temperatur	0°	8°	18°	28°	38°
$\frac{a_t}{0{\cdot}0251}$	gef. Bingham und Jackson	1·390	1·184	1	0·870	0·768
	ber. Formel (7)	1·390	1·182	1	0·871	0·773
$\frac{c_t}{m \cdot 0{\cdot}0251}$	ber. Formel (9) $m = 0{\cdot}9$	1·394	1·182	1	0·871	0·774
	$m = 0{\cdot}8$	1·412	1·190	1	0·866	0·767
	$m = 0{\cdot}7$	1·453	1·209	1	0·853	0·744
	$m = 0{\cdot}6$	1·523	1·243	1	0·828	0·700

Wie ersichtlich stimmen die für $m = 0{\cdot}9$ und $m = 0{\cdot}8$ berechneten Werte der Temperaturfunktion von c_t sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten der Temperaturfunktion von a_t überein. Für $m = 0{\cdot}7$ und $m = 0{\cdot}6$ lässt sich die Übereinstimmung als annähernd bezeichnen.

Durch die obigen Ausführungen ist somit gezeigt worden, dass, wenn die Beziehung: $c' = 0{\cdot}0163(c - 0{\cdot}0174)$ besteht, die Beziehung: $c_t = m \cdot a_t$ eine eben so grosse Gültigkeit für alle bekannten Ionen ausser den Ionen des Wassers und eine wenigstens annähernde Gültigkeit für die letzteren Ionen besitzt.

Es ist kaum wahrscheinlich, dass die H^+- und OH^--Ionen, trotz ihrer grossen Wanderungsgeschwindigkeiten, irgendeine Sonderstellung in bezug auf ihre Fluiditätsabhängigkeit den anderen Ionen gegenüber einnehmen, eine Ansicht, die unter anderem durch die Ergebnisse der obigen Prüfung der Johnstonschen Gleichung an den H^+- und OH^--Ionen gestützt wird. Viel wahrscheinlicher scheint es, dass der Gang der Zahlen, welcher in der Tabelle 1 zum Vorschein kommt, darauf zurückzuführen ist, dass die den Berechnungen zugrunde gelegte empirische Gleichung (2) nicht das tatsächliche Verhalten bei niedrigen m-Werten vollkommen wiederzugeben vermag. Diese Vermutung erhält eine gewisse Stütze, wenn man das Material, auf welches Kohlrausch die betreffende Gleichung begründet hat[1]), näher studiert. Aus demselben ist nämlich ersichtlich, dass für die Säuren und Basen, also für die Elektrolyte mit den niedrigsten Temperaturkoeffizienten, die berechneten c'-Werte etwas zu niedrig ausgefallen sind, während für die anderen Elektrolyte die Übereinstimmung zwischen den be-

[1]) Kohlrausch, Berl. Ber. **1901**, 1027.

rechneten und experimentell ermittelten c'-Werten sehr gut ist. Untersucht man nun, wie eine Vergrösserung von c' auf die für $m = 0.7$ bzw. $m = 0.6$ nach der Formel (9) berechnete Temperaturfunktion einwirkt, so findet man, dass die Abweichungen sich vermindern.

Die gefundene Beziehung:

$$c_t = m \cdot a_t$$

bzw.

$$\frac{1}{l_t} \frac{dl}{dt} = m \cdot \frac{1}{\varphi_t} \frac{d\varphi}{dt} \tag{11}$$

besagt, dass die relative Änderung der Beweglichkeit eines Iones mit der Temperatur proportional der relativen Änderung der Fluidität des Mediums ist. Diese bemerkenswerte Beziehung[1]) scheint für alle Ionen in wässeriger Lösung zu gelten. Oben wurde gezeigt, dass dieselbe für die H^+- und OH^--Ionen in annähernder und für alle anderen Ionen in genauer Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen von Kohlrausch innerhalb des Temperaturbereiches 0° bis 35° steht.

Ableitung der Johnstonschen Gleichung.

Aus der aus den Kohlrauschschen Messergebnissen abgeleiteten empirischen Gleichung (11) lässt sich nun die gesuchte Beziehung zwischen der Ionenbeweglichkeit und der Fluidität leicht erhalten:

Aus (11) folgt nämlich: $dl/l_t = m \cdot d\varphi/\varphi_t$; diese Gleichung lässt sich integrieren, da m nach obigem eine für jedes Ion bei wechselnder Temperatur konstante Grösse besitzt. Man erhält somit:

$$\ln l_t = m \ln \varphi_t + C.$$

Um die Integrationskonstante zu erhalten, setzt man zweckmässig $t = 18°$:

$$\ln l_{18} = m \ln \varphi_{18} + C.$$

Daraus folgt:

$$\ln l_t = m \ln l_{18} + m \ln \varphi_t / \varphi_{18}.$$

Bezeichnet man mit $f_t = \varphi_t / \varphi_{18}$ die Fluidität des Wassers bei $t°$ relativ derjenigen bei 18°, so ergibt sich schliesslich:

$$l_t = l_{18} \cdot f_t^m. \tag{12}$$

Diese Gleichung ist, wie ersichtlich, identisch mit der Johnstonschen:

$$l = k \cdot \varphi^m.$$

Die hier ausgeführte Ableitung hat uns aber einen grossen Schritt vorwärts geführt. Erstens wurde gezeigt, dass die Johnston-

[1]) Dieselbe wurde schon früher von Walden und Ulich aufgestellt. Vgl. weiter unten.

sche Gleichung durch die KOHLRAUSCHschen Messungsergebnisse experimentell wohl begründet ist. Zweitens hat es sich ergeben, dass die JOHNSTONschen Konstanten m und k keine neuen empirischen Konstanten sind, sondern in enger Beziehung zu wohlbekannten Grössen stehen, und zwar ist m gleich das Verhältnis zwischen den Temperaturkoeffizienten für l und φ, während $k = l_{18}$, wenn die Fluidität in relativem Mass ausgedrückt wird[1]). Drittens lässt sich nunmehr die Grösse dieser Konstanten mit grösserer Genauigkeit als vorher feststellen, denn früher wurde die Grösse aller beiden zu gleicher Zeit ausgeprüft, wobei ein eventueller Fehler in der einen Grösse den anderen beeinflusste[2]). Da nun die Beweglichkeit bei 18° für alle gewöhnliche Ionen besonders genau festgestellt worden ist, so ist somit die Grösse der Konstante k ohne weiteres gegeben und es lässt sich dann auch die Konstante m mit grösserer Genauigkeit als vorher ermitteln. Für die bekanntesten Ionen ist übrigens m durch die Bestimmungen ihrer Temperaturkoeffizienten durch KOHLRAUSCH u. a. schon bekannt.

Mit den genaueren Werten von k und m, die sich in dieser Weise unter Zugrundelegung der KOHLRAUSCHschen Daten ergeben, erhält man für die H^+- und OH^--Ionen die Gleichungen:

$$l_H = 315 \cdot f_t^{0.614} \tag{13}$$

$$l_{OH} = 174 \cdot f_t^{0.718} \tag{14}$$

welche mit dem experimentellen Befund noch besser übereinstimmen als die seinerzeit von SCHREINER abgeleiteten Formeln: $l_H = 316 \cdot f_t^{0.56}$ und $l_{OH} = 157 \cdot f_t^{0.70}$ (bzw. nach Berichtigung: $l_{OH} = 172 \cdot f_t^{0.72}$).

Es empfiehlt sich an dieser Stelle auf die oben zitierte bemerkenswerte Abhandlung von WALDEN und ULICH[3]) zurückzukommen. Sie haben die Beweglichkeit bei 0°, 18°, 25° und 100° für 12 Ionen experimentell ermittelt und gezeigt, dass die Veränderungen derselben mit der Temperatur der JOHNSTONschen Gleichung entspricht. Durch

---

[1]) Selbstverständlich ergeben sich die genannten Beziehungen der Konstanten auch unmittelbar aus der JOHNSTONschen Gleichung, indem man einerseits durch Differentiieren der Gleichung: $l_t = k \cdot \varphi_t^m$ erhält: $1/l_t \cdot dl/dt = m \cdot 1/\varphi_t \cdot d\varphi/dt$ und andererseits durch Division der beiden Gleichungen: $l_t = k \cdot \varphi_t^m$ und $l_{18} = k \cdot \varphi_{18}^m$ bekommt: $l_t/l_{18} = (\varphi_t/\varphi_{18})^m = f_t^m$. [2]) Aus diesem Grunde dürften JOHNSTON und WASHBURN zu dem Ergebnis gekommen sein, dass die H^-- und OH^--Ionen dem JOHNSTONschen Gesetz nicht gehorchten. [3]) WALDEN und ULICH, Z. physik. Chem. **107** (1923) 219.

Differentiieren dieser Gleichung leiten sie die Beziehung: $c_t = (1-\varrho) \cdot a_t$ ab, die, wie ersichtlich, identisch mit unserer Gleichung (11) ist, und zeigen, dass die aus den empirisch ermittelten ϱ-Werten berechneten Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeiten bei 18° mit den KOHLRAUSCHschen gut übereinstimmen.

Wie man sieht, sind die genannten Autoren dem Verfasser gegenüber[1]) gerade den umgekehrten Weg gegangen. Sie sind aber nicht auf die von KOHLRAUSCH gefundenen, durch die Formeln (1) und (2) ausgedrückten allgemeinen Gesetzmässigkeiten zurückgegangen. Eigentümlicherweise haben sie die wichtige Tatsache der Identität zwischen k und l nicht bemerkt, obzwar sie das Vorhandensein einer engen Beziehung zwischen diesen Grössen vermutet haben, wie aus dem folgenden Zitat hervorgeht[2]):

„Nach der Gleichung $l = k \cdot \varphi^m$ sollte m nicht nur von der für jedes Ion charakteristischen Beweglichkeit l abhängen, sondern ausserdem eine Funktion von k sein, wo k eine spezifische Konstante der einzelnen Ionen ist. Es ist daher überraschend, dass m einen so deutlich erkennbaren Zusammenhang mit l aufweist.... Liegt hier eine allgemeine Gesetzmässigkeit vor, so würde dies in Hinblick auf die Formel $l = k \cdot \varphi^m$ besagen, dass auch k im wesentlichen nur von der Ionenbeweglichkeit bestimmt wird, nicht aber von davon unabhängigen Eigenschaften des Ions."

Diese Vermutung hat sich nun durch unsere Ausführungen bestätigt und die zuerst überraschende Beobachtung die möglichst einfache Erklärung gefunden, dass k und l identisch sind, wenn man die Fluidität in relativem Mass ausdrückt. Drückt man dieselbe, wie es die früheren Autoren getan haben, in absolutem Mass aus, so ergibt sich die Konstante nach der Gleichung:

$$k = \frac{l_{18}}{94{\cdot}71^m}. \tag{15}$$

Anwendbarkeit der JOHNSTONschen Gleichung auf die Elektrolyte.

Bei der Berechnung der Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeiten machte KOHLRAUSCH, wie oben erwähnt, die Annahme, dass die von ihm für die ganzen Elektrolyte abgeleiteten empirischen Formeln (1) und (2) auch für die Ionen gelten. In der

---

[1]) Es ist zu erwähnen, dass die betreffende Abhandlung erst nach dem Fertigstellen der oben mitgeteilten Ausführungen vom Verfasser bemerkt wurde. [2]) Bei der Wiedergabe desselben hat der Verfasser seine Bezeichnungen verwendet.

Tat ist dies eine logische Folge aus dem additiven Charakter des Leitvermögens. Wenn nämlich für das Kation und das Anion eines Elektrolyten die Gleichungen gelten:

$$u_t = u_{18}[1 + c_u(t-18) + c'_u(t-18)^2] \quad v_t = v_{18}[1 + c_v(t-18) + c'_v(t-18)^2] \quad (1)$$

$$c'_u = 0{\cdot}0163 \cdot (c_u - 0{\cdot}0174) \qquad c'_v = 0{\cdot}0163 \cdot (c_v - 0{\cdot}0174) \quad (2)$$

so ergibt sich auch für das Äquivalentleitvermögen $\Lambda_t = u_t + v_t$ des Elektrolyten die gleiche Temperaturabhängigkeit:

$$\Lambda_t = \Lambda_{18}[1 + c_s(t-18) + c'_s(t-18)^2] \quad (1a)$$

$$c'_s = 0{\cdot}0163 \cdot (c_s - 0{\cdot}0174), \quad (2a)$$

wenn die Konstanten in der folgenden Beziehung zueinander stehen:

$$\Lambda_{18}\, c_s = u_{18}\, c_u + v_{18}\, c_v \quad (16)$$

$$\Lambda_{18}\, c'_s = u_{18}\, c'_u + v_{18}\, c'_v. \quad (17)$$

Gerade wie aus (1) und (2) die Gleichungen (11) und (12) sich nach obigem ableiten liessen, so lassen sich aus (1a) und (2a) die folgenden Beziehungen ableiten, zumal die Konstanten m_s für die Elektrolyte von 1 weniger abweichen als die entsprechenden Konstanten für die Ionen:

$$\frac{1}{\Lambda_t}\frac{d\Lambda}{dt} = m_s \frac{1}{f_t}\frac{df}{dt} \quad (11a)$$

$$\Lambda_t = \Lambda_{18} \cdot f_t^{m_s}. \quad (12a)$$

Da $\Lambda_t = u_t + v_t$, so folgt weiter:

$$\Lambda_t = \Lambda_{18} \cdot f_t^{m_s} = u_{18} \cdot f_t^{m_u} + v_{18} \cdot f_t^{m_v}. \quad (18)$$

Es ist somit gezeigt worden, dass, weil die Formeln (1) und (2) sowohl für die Ionen als für die ganzen Elektrolyte gelten, dies auch für die Johnstonsche Gleichung zutreffen soll.

Für die Elektrolyte lassen sich natürlich die Fluiditätsexponenten m_s wie die Exponenten m_u und m_v der Ionen am einfachsten durch Division des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bei 18° mit demjenigen der Fluidität des Wassers bei derselben Temperatur ermitteln. Es folgt ferner aus der Gleichung (16) die folgende Beziehung zwischen den Exponenten:

$$\Lambda_{18} \cdot m_s = u_{18} \cdot m_u + v_{18} \cdot m_v. \quad (19)$$

Es leuchtet ein, dass die Beziehung (18) aus mathematischen Gründen nur eine Näherungsformel sein kann. Dass dieselbe aber sehr nahe erfüllt wird, lässt sich zeigen, wenn man $u_{18} \cdot f_t^{m_u}$ und $v_{18} \cdot f_t^{m_v}$

in Reihen entwickelt und alsdann davon die in der gleichen Weise entwickelte Funktion $\Lambda_{18} \cdot f_t^{m_s} = (u_{18} + v_{18}) \cdot f_t^{m_s}$ abzieht.

$$u_{18} \cdot f_t^{m_u} = u_{18}\left[1 + m_u \cdot \ln f_t + m_u^2 \cdot \frac{(\ln f_t)^2}{2} + m_u^3 \cdot \frac{(\ln f_t)^3}{2 \cdot 3} + \cdots\right]$$

$$v_{18} \cdot f_t^{m_v} = v_{18}\left[1 + m_v \cdot \ln f_t + m_v^2 \cdot \frac{(\ln f_t)^2}{2} + m_v^3 \cdot \frac{(\ln f_t)^3}{2 \cdot 3} + \cdots\right]$$

$$-\Lambda_{18} \cdot f_t^{m_s} = -(u_{18} + v_{18})\left[1 + m_s \cdot \ln f_t + m_s^2 \cdot \frac{(\ln f_t)^2}{2} + m_s^3 \cdot \frac{(\ln f_t)^3}{2 \cdot 3} + \cdots\right].$$

Die algebraische Summe der ersten Glieder der Reihen ist gleich Null und ebenfalls diejenige der zweiten gemäss Gleichung (19). Die Summe der dritten Glieder lässt sich in der folgenden Form schreiben:

$$[u_{18}(m_u^2 - m_s^2) - v_{18}(m_s^2 - m_v^2)]\frac{(\ln f_t)^2}{2}.$$

Wenn man berücksichtigt, dass innerhalb des Temperaturbereiches 0° bis 100° ist: $0{\cdot}589 < f_t < 3{\cdot}720$, dass erfahrungsgemäss ist: $0{\cdot}6 < m_u < 1$ bzw. $0{\cdot}7 < m_v < 1$, und dass aus (19) folgt: $m_u \gtreqless m_s \gtreqless m_v$, so ergibt sich, dass die Summe der dritten Glieder ebenso wie die der höheren sehr nahe gleich Null sein muss.

Wie oben erwähnt, wies schon Washburn darauf hin, dass, wenn die Johnstonsche Gleichung für die Ionen eines Elektrolyten gilt, sich dieselbe mit einer in der Regel guten Annäherung auf den betreffenden Elektrolyten im Sinne der Gleichung (18) übertragen lässt. Nach ihm würde aber diese Gleichung bei grossem Unterschied zwischen m_u und m_v versagen. Auf Grund der Ausführungen oben können wir dem nicht zustimmen. Zwecks weiterer Bestätigung machen wir nach Washburn folgende einfache algebraische Umformung der Summe:

$$u_{18} \cdot f_t^{m_u} + v_{18} \cdot f_t^{m_v} = f_t^{m_s}(u_{18} \cdot f_t^{m_u - m_s} + v_{18} \cdot f_t^{m_v - m_s})$$
$$= \Lambda_{18} \cdot f_t^{m_s} \cdot \frac{u_{18} \cdot f_t^{m_u - m_s} + v_{18} \cdot f_t^{m_v - m_s}}{u_{18} + v_{18}}.$$

Daraus folgt, dass die Bedingung $\Lambda_{18} \cdot f_t^{m_s} = u_{18} \cdot f_t^{m_u} + v_{18} \cdot f_t^{m_v}$ nur erfüllt wird, wenn der Bruch

$$\frac{u_{18} \cdot f_t^{m_u - m_s} + v_{18} \cdot f_t^{m_v - m_s}}{u_{18} + v_{18}} = 1.$$

Um die Genauigkeit, mit welcher diese Bedingung in einigen besonders ungünstigen Fällen in der Tat erfüllt wird, rechnerisch zu veranschaulichen, wählen wir zuerst zwei Neutralsalze, an welchen $m_u - m_v$ besonders gross ist, und dann zwei Säuren und eine Base, an welchen die betreffenden Formeln nach Johnston und Washburn überhaupt nicht anwendbar sein würden. Den sich ergebenden Wert

des obengenannten Bruches bezeichnen wir mit B_{35} für $t = 35°$ ($f_{35} = 1{\cdot}461$) bzw. mit B_{100} für $t = 100°$ ($f_{100} = 3{\cdot}720$). Es ist zu bemerken, dass die Bedingung (19) in allen Fällen erfüllt ist.

Für $NaCl$ ist nach KOHLRAUSCH:

$$l_{Na} = 43{\cdot}5 \quad c_{Na} = 0{\cdot}0244 \quad m_{Na} = 0{\cdot}973 \text{ (ber.)}$$
$$l_{Cl} = 65{\cdot}5 \quad c_{Cl} = 0{\cdot}0126 \quad m_{Cl} = 0{\cdot}861 \text{ (ber.)}$$
$$\Lambda_{NaCl} = 109{\cdot}0 \quad c_{NaCl} = 0{\cdot}0226 \quad m_{NaCl} = 0{\cdot}901 \text{ (ber.)}.$$

Hieraus ergibt sich: $B_{35} = 0{\cdot}998$, $B_{100} = 0{\cdot}991$.

Für $LiNO_3$ ist nach WALDEN und ULICH:

$$l_{Li} = 32{\cdot}9 \quad m_{Li} = 1{\cdot}000$$
$$l_{NO_3} = 61{\cdot}8 \quad m_{NO_3} = 0{\cdot}831$$
$$\Lambda_{LiNO_3} = 94{\cdot}7 \quad m_{LiNO_3} = 0{\cdot}896 \text{ (ber.)}$$

Hieraus ergibt sich: $B_{35} = 0{\cdot}998$, $B_{100} = 0{\cdot}997$.

Für HNO_3 ist nach KOHLRAUSCH:

$$l_H = 315 \quad c_H = 0{\cdot}0154 \quad m_H = 0{\cdot}614 \text{ (ber.)}$$
$$l_{NO_3} = 61{\cdot}7 \quad c_{NO_3} = 0{\cdot}0205 \quad m_{NO_3} = 0{\cdot}817 \text{ (ber.)}$$
$$\Lambda_{HNO_3} = 376{\cdot}7 \quad c_{HNO_3} = 0{\cdot}0163 \quad m_{HNO_3} = 0{\cdot}650 \text{ (ber.)}$$

Hieraus ergibt sich: $B_{35} = 0{\cdot}999$, $B_{100} = 1{\cdot}002$.

Für HCl ist nach KOHLRAUSCH:

$\Lambda_{HCl} = 380{\cdot}5$ $c_{HCl} = 0{\cdot}0164$ $m_{HCl} = 0{\cdot}654$ (ber.). Übrige Grössen nach oben. Hieraus ergibt sich: $B_{35} = 0{\cdot}998$, $B_{100} = 1{\cdot}011$.

Für KOH ist nach KOHLRAUSCH:

$$l_K = 64{\cdot}6 \quad c_K = 0{\cdot}0217 \quad m_K = 0{\cdot}865 \text{ (ber.)}$$
$$l_{OH} = 174 \quad c_{OH} = 0{\cdot}0180 \quad m_{OH} = 0{\cdot}718 \text{ (ber.)}$$
$$\Lambda_{KOH} = 238{\cdot}6 \quad c_{KOH} = 0{\cdot}0190 \quad m_{KOH} = 0{\cdot}758 \text{ (ber.)}$$

Hieraus ergibt sich: $B_{35} = 1{\cdot}000$, $B_{100} = 1{\cdot}004$.

Wie man sieht, besitzt die Formel (18) eine innerhalb der Messgenauigkeit vollkommen hinreichende Genauigkeit. Dieser Befund hat eine gewisse praktische Bedeutung, weil die Leitfähigkeit der Elektrolyte und ihre Temperaturkoeffizienten selbstverständlich mit einer grösseren Genauigkeit ermittelt worden sind als diejenige der Ionen. Es scheint dies besonders von Interesse zu sein, wenn es sich um die Erforschung der Beziehung zwischen den Fluiditätsexponenten und der Leitfähigkeit handelt.

Es ist zu bemerken, dass die hier abgeleiteten auf den KOHLRAUSCHschen Messungsergebnissen begründeten Formeln (11), (11a),

(12), (12a) und (18) viel mehr besagen und eine grössere Anwendbarkeit haben als die JOHNSTON-WASHBURNschen, indem die empirischen Konstanten in enger Beziehung zu wohlbekannten und in der Regel schon genau ermittelten Grössen gestellt worden sind.

Zusammenfassung.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde bezweckt die Beziehung der Ionenbeweglichkeiten zur Fluidität des Mediums bei Abweichungen vom STOKESschen Gesetz auf rein empirischem Wege und unter ausschliesslicher Berücksichtigung unendlich verdünnter wässeriger Lösungen zu finden.

Zu diesem Zwecke wurden die empirischen Formeln von KOHLRAUSCH für die Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten herangezogen und einer empirischen Formel für die Temperaturabhängigkeit der Fluidität des Wassers gegenübergestellt. Es ergab sich dabei, dass die Beziehung:

$$\frac{1}{l_t} \cdot \frac{dl}{dt} = m \cdot \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dt},$$

bzw. die daraus durch Integration erhaltene Gleichung:

$$l_t = l_{18} \cdot f_t^m$$

für die H^+- und OH^--Ionen in annähernder und für alle übrige Ionen in genauer Übereinstimmung mit den KOHLRAUSCHschen Messergebnissen innerhalb des Gültigkeitsbereiches derselben standen.

Es wurde gezeigt, dass dieselbe Beziehung zur Fluidität, die für die Ionen abgeleitet wurde, auch für die Elektrolyte gilt, mit einer für die Säuren und Basen annähernden und für die Neutralsalze genauen Übereinstimmung mit den KOHLRAUSCHschen Messergebnissen.

Es ergab sich somit für die Äquivalentleitfähigkeit eines Elektrolyten die Gleichung:

$$\Lambda_t = \Lambda_{18} \cdot f_t^{m_s} = u_{18} \cdot f_t^{m_u} + v_{18} \cdot f_t^{m_v}$$

unter Voraussetzung, dass die Exponenten in folgender Weise voneinander abhängen:

$$\Lambda_{18} \cdot m_s = u_{18} \cdot m_u + v_{18} \cdot m_v$$

und dass f_t die Fluidität des Wassers bei $t°$ relativ derjenigen bei 18° bezeichnet.

Durch diese Ausführungen hat die zuerst von JOHNSTON für die Ionen aufgestellte und später von WASHBURN auf die Elektrolyte übergetragene Formel eine weitere experimentelle Bestätigung erhalten, indem es gezeigt wurde, dass dieselbe im Einklang mit den

KOHLRAUSCHschen Messergebnissen steht. Die JOHNSTON-WASHBURNschen Gleichungen haben auch eine weitere Entwicklung erfahren, wodurch sie eine grössere Bedeutung und Anwendbarkeit erlangt haben, indem die früheren Konstanten einerseits durch die Leitfähigkeit bei 18° und anderseits durch eine ihrem Temperaturkoeffizienten direkt proportionale Grösse ersetzt worden sind, d. h. mit schon wohlbekannten Konstanten, deren Grösse für die meisten Ionen genau ermittelt worden ist. Schliesslich deutet die Untersuchung auf eine allgemeinere Gültigkeit der Formeln hin als man früher geglaubt hat, indem die Ansicht, dass die H^+- und OH^--Ionen keine Sonderstellung in Bezug auf ihre Fluiditätsabhängigkeit einnahmen, durch die Untersuchung gestützt wird.

Es handelt sich hier freilich nach wie vor um rein empirische Beziehungen, die noch keine theoretische Begründung haben. Dank der hier gegebenen weiteren experimentellen Bestätigung und Entwicklung der Formeln und der eröffneten Möglichkeit, die Konstanten mit grösserer Genauigkeit als vorher zu ermitteln, scheint es immerhin, dass ein etwas festerer empirischer Grund gelegt worden ist, wenn es sich um den Aufbau einer Theorie für die vom STOKESschen Gesetz abweichenden Ionen handelt.

Ich bitte an dieser Stelle Herrn Professor Dr. PAUL WALDEN meinen verbindlichsten Dank für sein freundliches Interesse für die Untersuchung abzustatten.

Stockholm im Mai 1934.

Über das Verhalten von Kohlensuboxyd und die in homogener Gasphase verlaufende Reaktion $C_3O_2 \rightleftarrows CO_2 + C_2$.

Von

Alfons Klemenc, Raoul Wechsberg und Georg Wagner.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 7. 34.)

Die Polymerisation des Kohlensuboxydes als eine pseudomonomolekulare Reaktion. Das thermische Verhalten dieses Gases, welches in homogener Gasphase oder auch nach Polymerisation Kohlendioxyd und Kohlenoxyd abspaltet, führt zur Auffindung des reversiblen Gleichgewichts, wie im Titel angegeben. Bei 200° C wird in der Gasphase Dicarbon durch das SWAN-Absorptionsspektrum festgestellt.

Es sollen in den folgenden Ausführungen einige physikalisch-chemische Untersuchungen mitgeteilt werden, welche das bisher noch wenig bekannte Kohlensuboxyd betreffen. Dieses Gas schien vorerst nach den ihm zugeschriebenen Eigenschaften für solche wenig geeignet zu sein. Sobald man genügend sorgfältig bei der Herstellung vorgeht, ist ein beständiges Gas zu erhalten, und damit ist ein wesentlicher Schritt zu seiner näheren Kenntnis getan[1]).

Bei dem Elementarprozess der Kohleverbrennung sind feste Kohlenstoffoxyde als Zwischenstoffe anzunehmen, welche mit dem Kohlensuboxyd in Zusammenhang stehen werden. Durch elektrische Entladung in Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd erhält man feste Kohlenstoffoxyde, welche mit jenen gleiche Eigenschaft haben könnten, sie spalten auch beim Erwärmen Kohlendioxyd und Kohlenoxyd ab[2]), ausserdem aber noch Kohlensuboxyd. Aus diesem Grunde und ganz besonders aus den Ergebnissen dieser Arbeit verdient es Beachtung. Wenn man sich mit diesem, von O. DIELS und B. WOLF[3]) entdeckten Gas längere Zeit beschäftigt, so findet man, dass es gar nicht leicht ist, nach den zwei zur Verfügung stehenden Darstellungsmethoden (aus Malonsäure oder aus Diacetylweinsäureanhydrid) jedesmal ein Gas von ganz gleichen Eigenschaften zu erhalten. Es scheinen stets

---

[1]) Darstellungsmethoden und Vorgang bei der Gasanalyse werden in den Mh. Chem. angegeben werden. [2]) BRODIE, B., Proc. Roy. Soc. **21** (1873) 245. BERTHELOT, M., Bull. Soc. chim. (2) **26** (1876) 101. Ann. Chim. Physique (5) **10** (1877) 72. C. R. Acad. Sci. Paris **82** (1876) 1362. [3]) DIELS, O. und WOLF, B., Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 689.

in kleinster Menge vorhandene Beimengungen dem Gase besonderes Verhalten aufzudrücken, die sich besonders bei der Polymerisation bemerkbar machen.

Während der Polymerisationsvorgang des Kohlensuboxydes einfachen Gesetzmässigkeiten gehorcht, erweist sich seine thermische Spaltung bei höherer Temperatur besonders beachtenswert; hier entsteht Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Beide Gase können sowohl in homogener Gasphase als auch heterogen aus dem Polymerisationsprodukt entstehen.

Aus der Beobachtung der Geschwindigkeit dieser Reaktion ergibt sich, dass jedesmal, wenn der Vorgang in homogener Gasphase verläuft, ein Kohlendioxydzusatz die Kohlendioxydbildung hemmt, demnach die Reaktion über das Gleichgewicht $C_3O_2 \rightleftarrows CO_2 + C_2$ verläuft. Aus der Gleichgewichtskonstante, welche sich der Grössenordnung nach finden lässt, folgt, dass das Kohlensuboxyd bezüglich seines Zerfalles in Kohlendioxyd und Dicarbon sehr beständig ist, seine „Unbeständigkeit" demnach lediglich das starke Polymerisationsvermögen und die starke Reaktionsfähigkeit ausdrücken kann.

Die Existenz des Dicarbongases entsprechend der Gleichung liess sich noch durch Bestimmung des Absorptionsspektrums feststellen. Man erhält den Teil der SWAN-Bande in Absorption, welche der Molekel C_2 entspricht. Es ist demnach möglich, durch thermische Spaltung des Kohlensuboxydes bei niedriger Temperatur Kohlenstoffgas zu erhalten. Die Gleichgewichtstension p_{C_2} ist allerdings bei 200° C noch gering, so beträgt sie z. B. bei einem Druck $p_S = 760$ und $p_{CO_2} = 1$, $p_{C_2} = 10^{-3}$ mm *Hg*.

Es zeigt, wie erwähnt, das Kohlensuboxyd sowohl eine Kohlendioxyd- als auch eine Kohlenoxydspaltung; mit steigender Temperatur tritt letztere immer mehr hervor. Dieses Verhalten weist demnach qualitativ auf die Gleichgewichtslage hin, wie man sie beim BOUDOUARD-Gleichgewicht hat. Ohne auch nur einigermassen die überaus interessanten Arbeiten über den Elementarprozess der Kohlenverbrennung heranzuziehen, sei die Bemerkung gestattet, dass wir (nach Kenntnis der Stabilität des Kohlensuboxydes und seiner Polymerisationsprodukte) mehr Berechtigung haben, Zwischenprodukte bei der Oxydation der Kohle zu erwarten, in welchen der Kohlenstoffgehalt höher ist als in den Endprodukten der Verbrennung. Ein Abbau des Graphitgitters über derartige Zwischenprodukte dürfte kaum ganz abzuweisen sein.

Experimentelles.

Bezeichnungen: $p_S, (= p_{C_3O_2}), p_{C_2}, p_{CO_2}, p_{CO}$ Tensionen oder Partialtensionen der entsprechend bezeichneten Gase. — t Zeiten in Stunden. — $\% CO_2$, $\% CO$, $\% C_3O_2$ bedeuten Volumprozente der gebildeten Gase bei den angegebenen Temperaturen bezogen auf die verwendete Menge Suboxyd. — $\frac{CO}{CO_2}$ drückt das Verhältnis der gebildeten Gase in 100 Teilen des sich zersetzenden Suboxydes aus.

Drucke sind in Millimeter Quecksilber, wenn nichts anderes bemerkt, angegeben.

1. Die Polymerisation des Kohlensuboxydes.

Diese ist für das Suboxyd ein ungemein ausgeprägtes Verhalten. Unter besonders günstigen Bedingungen kann sie mit so grosser Geschwindigkeit verlaufen, dass es gar nicht möglich ist die monomere Form zu erhalten. Sowohl aus flüssiger, wie aus gasförmiger Phase tritt Ausscheidung des gelbroten Polymerisationsproduktes ein, welches den ganzen Vorgang zu einem typisch autokatalytischen machen kann. Das Verhalten des Polymerisationsproduktes, z. B. seine Löslichkeit im Wasser, ist abhängig von der Polymerisationstemperatur.

Zufolge des oft ungewissen Schicksales, das eine Gasprobe erfahren kann, ist den Gefässen allergrösste Aufmerksamkeit gewidmet worden. Sie hatten die Form einer Eprouvette, welche in eine 2-mm-Kapillare endete und durch diese mit dem Manometer in Verbindung standen. In weitaus den meisten Fällen sind sie nur einmal verwendet. Auf das gründlichste mit Natronlauge und Chromsäure gereinigt, wurden die Gefässe vor dem Einlassen der Gase im Hochvakuum bei 350° ausgeheizt.

Wie uns die Versuche bald belehrten, ist die Polymerisation ein deutlich von Keimwirkung beeinflusster Vorgang. Es zeigt sich im allgemeinen vor Beginn des Einsetzens der Polymerisation eine „Induktions"-Periode, ist diese zu Ende so setzt die Polymerisation mit einer von der Temperatur abhängigen Geschwindigkeit ein. Es hängt die Dauer der Induktionsperiode von der Geschwindigkeit der Keimbildung in den Glasgefässen ab. In diesem Punkte gibt es grosse Unterschiede, zuweilen setzt die Polymerisation sofort ein, zuweilen erst nach vielen Tagen[1]). Jedenfalls ist die Induktionsperiode um so länger, je kleiner der Druck des Gases ist, sie ist auch von der Temperatur abhängig.

Die Polymerisation des Suboxydes erfolgt in allen Fällen sofort, wenn in Gefässen gearbeitet wird, die bei derselben Temperatur

[1]) Dieses Verhalten erweckt den Eindruck, als ob man einen autokatalytischen Vorgang vor sich hätte, den einige Autoren an diesem Gase beobachtet zu haben angeben.

schon vorher mit Polymerisationsprodukt beladen worden sind. Luft oder Feuchtigkeit macht diesen Belag unwirksam.

Versuche, diesen Vorgang vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes zu beschreiben, zeigten, dass er sehr kompliziert sein kann. Hat eine Gasprobe bei einer bestimmten Temperatur eine lange Induktionsperiode, so wird die Geschwindigkeit der Polymerisation, wenn sie dann plötzlich einsetzt, wesentlich grösser, als sie das gleiche Gas bei derselben Temperatur zeigt, wenn die Induktionsperiode kürzer war, die erste Probe holt die zweite im Polymerisationsgrad ein. Die Dauer der Induktionsperiode scheint von der Grösse der Oberfläche des Reaktionsgefässes abzuhängen und ihr direkt proportional zu sein. In ungestörten Versuchen vollzieht sich die Polymerisation monomolekular, und zwar wird dies bei 100° C viel häufiger beobachtet als bei tieferer Temperatur.

Temperatur 30° C $k_1 = \frac{1}{p_{S\,\text{Mittel}}} \frac{\Delta p_S}{\Delta t}$.

t	0	2	8	24	31	48 ···	144	151	169 ···	240	263 ···	527	553
Druck	196	195	190	181	177	168	118	115	106	80	71	20·2	18·5
$10^4 k_1$		51	36	31	35	28		36	45		51		33

Mithin vollzieht sich der gleiche Vorgang über ein Druckintervalle über 1 : 10.

Bei 100° C findet man die Konstante der Polymerisationsgeschwindigkeit im Durchschnitt $k_1 = 0{\cdot}67$.

Wie schon angegeben, kann eine kleine Menge eines Polymerisationsproduktes, das bei einer bestimmten Temperatur sich gebildet hat, bei derselben Suboxyd sofort zur Polymerisation zwingen, es bleibt dann die Induktionsperiode aus. Interessanterweise wird aber die Geschwindigkeit kaum nennenswert geändert. Man erhielt in einem Kolben, in welchen bei 100° C eine Polymerisation verlaufen ist, und dieser dann vollständig evakuiert worden ist, bei neuerlicher Füllung von Suboxyd Geschwindigkeitskonstanten $k_1 = 0{\cdot}43$; 0·60; 0·63. In einem Fall beobachtete man in einem Kölbchen, in welchem drei Polymerisationen abgelaufen sind, bei gleicher Temperatur $k_1 = 0{\cdot}50$. Jedenfalls zeigen diese Versuche, dass der Polymerisation eine Keimbildung vorausgehen wird, die Keimbildungsdauer jedoch hängt in einem sehr weiten Bereich von noch unbekannten Umständen ab. Die Keimwirkung ist spezifisch für jede Temperatur, und es ist kaum zu zweifeln, dass sich bei verschiedenen Temperaturen

verschiedene Polymerisationsprodukte bilden werden, die verschiedene Oberflächenentwicklung zeigen werden.

Ein Zusatz fremder Gase bewirkt keine Änderung der Geschwindigkeit der Polymerisation, sie verläuft gemäss dem eigenen Partialdrucke. Andererseits sieht man, dass auch die möglichen Zersetzungsprodukte, Kohlendioxyd bzw. Kohlenoxyd, keinen deutlich hervortretenden Einfluss ausüben.

In den Versuchen folgender Partialanfangsdrucke findet man bei 100° C die Konstanten (Durchschnittswerte):

$p_S = 99$	$p_S = 87$	$p_S = 102$	$p_S = 98$
$p_{CO} = 136$	$p_{CO} = 53$	$p_{N_2} = 177$	$p_{CO_2} = 648$
$k_1 = 0{\cdot}38$	$k_1 = 0{\cdot}42$	$k_1 = 0{\cdot}41$	$k_1 = 0{\cdot}50$

Wird das Polymerisationsprodukt auf eine höhere Temperatur als die Bildungstemperatur erhitzt, so gibt es im allgemeinen Kohlensuboxyd, Kohlensäure und Kohlenoxyd ab. Ersteres Gas ausschliesslich nur bei Temperaturen unter 100°, bei höheren Temperaturen treten alle drei Stoffe auf. In allen Fällen liegt keine reversible Druckeinstellung vor.

Demnach ist die Polymerisation des Kohlensuboxydes irreversibel, der Vorgang vollzieht sich nach einer pseudomonomolekularen Reaktion, die unter katalytischer Einwirkung der Glaswand verläuft[1]).

2. Die Zersetzung des Kohlensuboxydes.

Wird das Kohlensuboxyd auf Temperaturen von 200° C und höher erhitzt, so unterliegt es wesentlich komplizierteren Vorgängen. Neben der Polymerisation findet man eine Zersetzung des Suboxydes, die sich durch Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd bemerkbar macht. Diese Produkte ergeben sich durch die zum Teil homogen, zum Teil heterogen verlaufende Gasreaktion.

Experimentelles zu den Erhitzungsversuchen. Es werden Zersetzungskölbchen aus Jenaer Thermometerglas von der schon oben angegebenen Form benutzt und ebenso sorgfältig behandelt. Das Kölbchen wird im Hochvakuum 12 Stunden lang bei 350° erwärmt und dann erst bei entsprechender Temperatur mit dem Suboxyd oder der Gasmischung gefüllt. Das Volumen (10 bis 180 cm³) und die

[1]) Dieser Fall ist sehr ähnlich der reversiblen Polymerisation des monomeren Formaldehydes, welcher von Trautz, M. und Ufer, E., J. prakt. Chem. (2) **113** (1926) 105, untersucht worden ist.

Oberfläche jedes Kölbchens werden nach einfacher Ausmessung berechnet.

Das Suboxyd und die eventuellen Zusatzgase werden in einer Bürette abgemessen und gemischt, von hier in das Zersetzungskölbchen hineingebracht, das mit der Bürette durch die enge Kapillare verbunden und durch einen Hahn knapp vor dem Ofen abgesperrt ist. Während des Erhitzens stand das Gas nicht mit dem Fett des Hahnes in Verbindung. Das Quecksilber in der Kapillare verhinderte es. Die Zusatzgase waren alle von grösster Reinheit und wurden in Quecksilbergasometern aufbewahrt. Die Analysen sind nach Methoden bestimmt worden, welche einer besonderen Mitteilung vorbehalten bleiben[1]).

1. Die Zersetzung des Kohlensuboxydes bei 200° C ohne Gaszusatz. Die Analysen sind nach der letzten in der Tabelle angeführten Zeit in einem Stadium gemacht, in welchem kein Suboxyd mehr im Gasraum nachgewiesen werden kann.

$p_S = 283$	t	0	2	26	37	$\% \, CO_2 = 11{\cdot}6$	$\frac{CO}{CO_2} = \frac{21}{79}$
	p	283	213	42	41	$\% \, CO = 3{\cdot}2$	
$p_S = 80$	t	0	2	5	17	$\% \, CO_2 = 12{\cdot}5$	$\frac{CO}{CO_2} = \frac{23}{78}$
	p	80	68	62	23	$\% \, CO = 3{\cdot}5$	
$p_S = 219$	t	0	2	15	39	$\% \, CO_2 = 12{\cdot}6$	$\frac{CO}{CO_2} = \frac{22}{78}$
	p	219	212	30	27	$\% \, CO = 3{\cdot}5$	
$p_S = 93$	t	0	3	27	38	$\% \, CO_2 = 12{\cdot}0$	$\frac{CO}{CO_2} = \frac{23}{77}$
	p	93	93	25	15	$\% \, CO = 3{\cdot}6$	

Man sieht, dass etwa 14% des Suboxydes unabhängig vom Anfangsdruck bei dieser Temperatur zersetzt werden. Das Verhältnis der abgespaltenen Menge Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd ist ebenfalls konstant.

Das Polymerisationsprodukt, welches bei 200° C erhalten wird, ist schön rot gefärbt. Es löst sich in Lauge glatt auf und bildet quantitativ Malonsäure, welche genau dem Anteil entspricht, welcher vom Suboxyd nicht zersetzt worden ist. Erhitzt man das Polymerisationsprodukt auf eine höhere Temperatur, so spaltet es weiter Kohlensäure, Kohlenoxyd und Suboxyd ab.

Bei Gegenwart von Kohlensäure verschiebt sich das Verhältnis der abgespaltenen Gase zugunsten des Kohlenoxydes, wie die folgende Zusammenstellung einiger sonst ganz gleich behandelter Versuche angibt:

---

[1]) loc. cit.

p_S	82	73	266	71
p_{CO_2}	64	71	80	275
$\frac{CO}{CO_2}$	$\frac{32}{68}$	$\frac{38}{62}$	$\frac{33}{67}$	$\frac{89}{11}$

Wie man sieht, ist der Einfluss der Kohlensäure ganz deutlich ausgeprägt.

2. In Versuchen bei 300° C fand man:

p_S	159	t	2	351		$\% CO_2 = 37·2$	$\frac{CO}{CO_2} = \frac{27}{73}$
		p	57	146		$\% CO = 11·1$	
p_S	198	t	2	209	315	$\% CO_2 = 63·0$	$\frac{CO}{CO_2} = \frac{26}{74}$
		p	55	164	179	$\% CO = 23·1$	

Die Polymerisation erfolgt hier mit einer so grossen Geschwindigkeit, dass der Anfangsdruck direkt nicht mehr bestimmt werden kann.

3. Bei 400° C geben wir die Versuche nur mit den Endergebnissen. Hier erfolgt die Polymerisation natürlich noch rascher als bei 300° C.

p_S	207	261	108	83	219	249	180	126	233
p_{CO_2}	—	—	—	—	—	—	—	116	60
$\frac{CO}{CO_2}$	$\frac{35}{65}$	$\frac{34}{66}$	$\frac{35}{65}$	$\frac{33}{67}$	$\frac{36}{64}$	$\frac{33}{67}$	$\frac{34}{66}$	$\frac{34}{66}$	$\frac{32}{68}$

Der Einfluss der Kohlensäure ist hier verschwunden. Die Polymerisation verläuft viel rascher als in der homogenen Gasphase die Zersetzung. Diese erfolgt hier aus der kondensierten Phase, die bezüglich Kohlensäure nicht mehr reversibel ist, ein Verhalten, welches leicht verständlich ist.

In einer Darstellungsfolge erhielten wir ein Kohlensuboxyd, welches sich bei 400° C nur langsam polymerisierte und sich nach einiger Zeit überhaupt nicht mehr veränderte. An diesem Gase machte sich der Einfluss des Kohlendioxydes auf die Zersetzung wieder bemerkbar.

In der Tabelle steht unter I die Zusammensetzung der Gasmischung, unter II die Zusammensetzung des Gases zur Zeit t. Drucke in Atmosphären:

I	p_S	0·286	0·139	0·599	0·611	0·205	0·112	0·211	0·675	0·165
	p_{CO_2}	—	—	—	0·145	0·627	0·136	—	—	—
	p_{CO}	—	—	—	—	—	—	0·232	0·226	0·359
II	p_S	0·121	0·073	0·254	0·314	0·113	0·065	0·108	0·371	0·098
	p_{CO}	0·077	0·037	0·173	0·165	0·037	0·024	0·272	0·366	0·399
	p_{CO_2}	0·060	0·028	0·134	0·213	0·644	0·147	0·046	0·136	0·035
$\% CO_2$		21·0	20·1	22·4	14·1	8·7	9·5	22·0	20·2	21·1
$\% CO$		27·1	26·4	28·9	27·0	18·1	21·6	18·9	20·8	24·4
t		138	77	45	92	65	72	94	94	66

Aus der Berücksichtigung der Ergebnisse, welche in den letzten vier Tabellen enthalten sind, bemerkt man, dass der Einfluss des Kohlendioxydes auf den thermischen Zerfall des Kohlensuboxydes in der Richtung zur Kohlendioxydspaltung solange von Einfluss ist, solange dieser in homogener Gasphase verläuft. In der letzten Tabelle sieht man weiter, dass, im Falle die Zersetzung bei Gegenwart von Kohlenoxyd verläuft, die Abspaltung des Kohlendioxydes kaum beeinflusst wird. Dasselbe gilt auch für die Abspaltung des Kohlenoxydes. Sie erfolgt gleich wie bei Anwesenheit von Kohlendioxyd, die geringen vielleicht reellen Effekte dürften mit einer Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zusammenhängen.

Demnach ist die thermische Spaltung des Suboxydes in der Richtung zum Kohlenoxyd von der zum Kohlendioxyd grundverschieden und wahrscheinlich verläuft sie ausschliesslich heterogen.

Die Zersetzung des Kohlenstoffsuboxydes ist noch bei 500° und 650° C studiert worden. Im letzteren Fall sind gasdichte Porzellanröhren verwendet worden, welche der Form nach gleich denen aus Glas waren; sie sind von der Berliner Porzellanmanufaktur zu diesem Zweck besonders hergestellt worden. Wir geben die Ergebnisse nun gleich in einer übersichtlichen Zusammenstellung:

°C	200	300	400	500	650
% CO	3	(23)	31	53	134
CO	22	26	35	50	80
CO_2	78	74	65	50	20

Je höher die Temperatur, um so stärker erfolgt die thermische Abspaltung des Kohlenoxydes, und die des Kohlendioxydes tritt in gleichem Masse zurück. Obwohl damit die Eigenart des Vorganges an die beim Boudouard-Gleichgewicht erinnert, kann von einer Einstellung dieses Gleichgewichtes, wie eine Beachtung der Zahlenwerte ergibt, nicht die Rede sein. Doch verspricht das Studium in dieser Richtung bei höheren Temperaturen aufschlussreich zu sein.

Beim thermischen Zerfall des Suboxydes bemerkt man demnach, dass bei jeder bestimmten Temperatur ein nahezu konstanter Bruchteil der angewendeten Menge Suboxyd sich zersetzt und dass das Verhältnis der beiden Spaltprodukte Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd gleicherweise konstant ist. Dazu kommt noch, dass die Geschwindigkeit für die Abspaltung der Kohlensäure grösser ist, als die für Kohlenoxyd. Nach diesen bei 200° und 400° C erhaltenen Ergebnissen kann wohl gleiches Verhalten auch bei höherer Temperatur erwartet werden.

In der Tabelle (S. 102) kann man schon bemerken, wie stark in der angegebenen Zeit der Wert $\% CO$ gegen $\% CO_2$ zurücktritt. Dieses findet man immer, und zwei besondere Versuche, welche dazu einen tieferen Einblick gewähren sollen, seien angeführt:

1.	200° C	t	2	5	17		
	$p_S = 80$	$\% CO_2$	4·8	6·2	12·5		
		$\% CO$	—	0·4	3·5		
		$\% C_3O_2$	—	—	12·6		
2.	400° C	t	1	9	21	69	117
	$p_S = 261$	$\% CO_2$	9·4	12	14	56	65
		$\% CO$	1	4	5	13	32
		$\% C_3O_2$	8	6	4	(1)	0

Bei diesen Versuchen ist nach der angegebenen Zeit das ganze auf die angegebene Temperatur gebrachte Gas ausgefroren worden, worauf das Kohlenoxyd abgepumpt wurde. Das Kohlendioxyd und das Suboxyd wurden dann bestimmt und wieder in die Zersetzungsröhre zurückgeleitet, in welcher die Zersetzung mit dem Polymerisationsniederschlag sich nun weiter fortsetzte.

Wie schon festgestellt worden ist, vermag Kohlendioxyd den homogenen thermischen Zerfall des Suboxydes zu verlangsamen. Es wird dies verständlich, wenn man denselben nach der Gleichung

$$C_3O_2 \rightleftarrows CO_2 + C_2 \tag{1}$$

betrachtet und R e v e r s i b i l i t ä t annimmt. Die Reaktion kann niemals zu einem dauernden Gleichgewicht führen, weil das Dicarbongas an der Wand zum Graphitkristallverband sich polymerisieren wird:

$$nC_2 \rightarrow \text{Graphit}.$$

Es ist dann zu erwarten, dass die G e s c h w i n d i g k e i t der thermischen Spaltung durch Kohlendioxyd und durch die Oberfläche des Gefässes zu beeinflussen sein wird.

Wir können die Geschwindigkeit der Reaktion durch die beiden simultanen Differentialgleichungen, in welchen k_1, k_2 die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten bedeuten, darstellen:

$$\frac{dp_{CO_2}}{dt} = k_1 p_S - k_2 p_{C_2} \cdot p_{CO_2}, \tag{2}$$

$$\frac{dp_{C_2}}{dt} = k_1 p_S - k_3 p_{C_2}. \tag{3}$$

Die Lösung dieser Gleichungen gibt

$$\frac{dp_{CO_2}}{dt} = k_1 p_S - \frac{k_2 k_1}{k_3} p_S \cdot p_{CO_2} (1 - e^{-k_3 t}). \tag{4}$$

Hier bedeutet $\dot{k}_3$ die Zahl der Mole Dicarbon, welche in 1 Sekunde die Wand von der Oberfläche O cm² treffen, wenn seine Konzentration $c = p_{C_2}/RT = 1$ ist. Demnach

$$\dot{k}_3 = 1\,O\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}\,^{1)} \tag{5}$$

$M = 24$, das Molekulargewicht des Dicarbon. Es ist dann

$$\dot{k}_3 p_{C_2} = p_{C_2} O \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} = O\mathfrak{k}_3 p_{C_2}, \tag{6}$$

$$\mathfrak{k}_3 = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} = 5{\cdot}1 \cdot 10^{-1}; \quad R = 0{\cdot}082, \quad T = 473^0\,K, \tag{7}$$

folglich
$$\frac{d\,p_{CO_2}}{dt} = k_1 p_S - \frac{k_1 k_2}{\mathfrak{k}_3 O} p_S \cdot p_{CO_2}(1 - e^{-O\mathfrak{k}_3 t}). \tag{8}$$

Wie sich zeigt, ist der Wert der e-Potenz gegen Eins zu vernachlässigen. Man erhält nach Umformung und Einführung des Umsatzes pro Stunde

$$\frac{\Delta p_{CO_2}}{\Delta t\, p_S} + \frac{3600\, k_1 k_2}{\mathfrak{k}_3 760}\,\frac{p_{CO_2}}{O} - 3600\, k_1 = 0. \tag{9}$$

In diesem Ausdruck sind $\Delta p_{CO_2}/p_S \Delta t$, p_{CO_2}/O die veränderlichen Parameter der Gleichung einer Geraden. Es ist Δp_{CO_2} die Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds in Δt Stunden, wobei der Partialdruck p_{CO_2} mm Hg des zugesetzten Kohlendioxyd beträgt. Dieser Druck durch die Oberfläche in cm² des Gefässinneren dividiert, gibt den Wert des zweiten Parameters. Die Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds ist gegen p_{CO_2} stets zu vernachlässigen. Für den Partialdruck des Suboxydes p_S während der Reaktionszeit Δt wäre der Mittelwert zu verwenden, da sich dieser vom Anfangswert p_{CO_2} nicht stark ändert, ist er in Hinblick auf die erreichbare Genauigkeit belassen. Man sieht, dass die Punkte der Fig. 1, welche den experimentellen Werten der folgenden Tabelle entsprechen, tatsächlich genügend genau auf eine Gerade zu liegen kommen.

Versuchs-Nr.		39	38	37	36	32	31	30	18	15	40	26[2]	11	42
I	p_S	135	165	120	154	198	92	150	138	80	97	71	20	114
	p_{CO_2}	40	50	220	181	50	191	60	94	145	190	275	etwa 4	266
II	% C_3O_2	88	—	86	93	86	77	78	82	70	86	—	90	84
	% CO_2	4·7	11·7	0	0·1	5·0	0·99	4·12	3·14	1·94	2·78	0·41	4·8	1·4
	% CO	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	—	0	0
t		4	10	4	5	5	5	$5^3/_4$	4	4	4	2	2	4
O		245	245	48	48	54	54	180	65	60	90	85	55	90

I. Zusammensetzung des Gases zur Zeit $t = 0$; II. zur Zeit t.

[1]) $[\dot{k}_3] = \sec^{-1}$. [2]) Dieser Versuch könnte falsch sein.

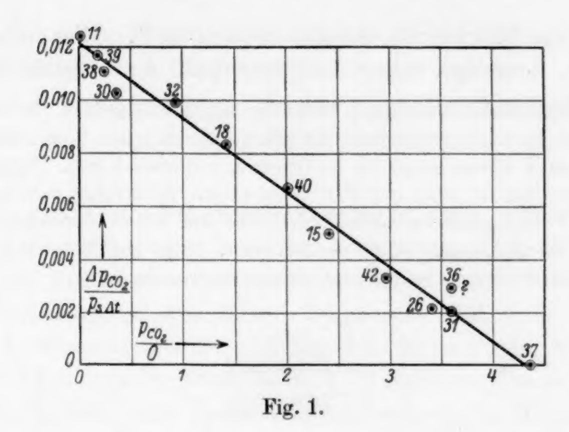


Fig. 1.

Aus dem Verhältnis der Achsenabschnitte findet man

$$\frac{3600\, k_1\, k_2}{760 \cdot t_3} = 0{\cdot}0028\,, \tag{10}$$

aus einem beliebigen Punkt der Geraden ergibt sich dann

$$k_1 = 3{\cdot}3 \cdot 10^{-6}. \tag{11}$$

Aus der Gleichung (10) folgt

$$k_2 = 97. \tag{12}$$

Man kann nun die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1)

$$K = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{C_2}}{p_{C_3O_2}} = \frac{k_1}{k_2} \simeq 10^{-7} \tag{13}$$

aus der Gleichung (2) berechnen. Sollte jedoch nur ein Bruchteil der auftretenden Molekeln sich zum festen Graphit in der Zeiteinheit vereinigen und aus dem Reaktionsbereich scheiden, so würde damit der Wert, der nur der Grössenordnung nach anzugebenden Gleichgewichtskonstante K, proportional grösser werden.

Aus dem Wert der Gleichgewichtskonstante sieht man, dass das Suboxyd bezüglich seiner behandelten thermischen Spaltung ein sehr beständiges Gas ist.

Obwohl die Versuche einen Beweis liefern, dass der Zerfall des Kohlensuboxydes nach der Gleichung (1) vor sich geht, so war es doch notwendig, noch einen Weg zu finden, neben der Kohlensäure auch das Dicarbon im thermischen Zerfall des Suboxydes festzustellen. Dies musste gelingen, wenn weisses Licht durch das auf 200° C erwärmte und sich zersetzende Suboxyd gesendet wird, und dann im Spektralapparat den Teil der SWAN-Bande in Absorption zeigt,

welche für die Molekel C_2 charakteristisch ist[1]). Dies hat sich auch vollkommen bestätigt.

Die experimentelle Anordnung ist in der Fig. 2 angegeben. In der mit aufgeschmolzenen Fenstern versehenen Glasröhre (Durchmesser 2 cm, Länge 80 cm) befand sich das Kohlensuboxyd bis zu Drucken von etwa 1 Atm. Ungefähr 52 cm ihrer Länge werden im Ofen auf 200° C erwärmt. L_1 erzeugt von der Wolfram-Punktlampe P ein paralleles Lichtbündel, das die Röhre durchsetzend mit L_2 am Spalt des Spektralapparates S fokusiert wird. Es ist ein Plangitterspektrograph einfachster Konstruktion (14438/inch) verwendet worden.

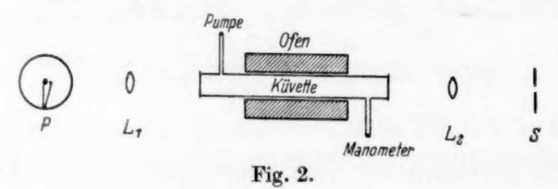


Fig. 2.

In der Fig. 3 sieht man die damit erhaltenen Aufnahmen. Oben befindet sich zum Vergleich auf gleicher Platte das Eisenbogenspektrum, es folgen dann drei Aufnahmen zu verschiedenen Zeiten einer bestimmten Röhrenfüllung, in welcher man deutlich den Kopf der Swan-Bande 4737 Å sieht[2]). Unten befindet sich die Photometer-

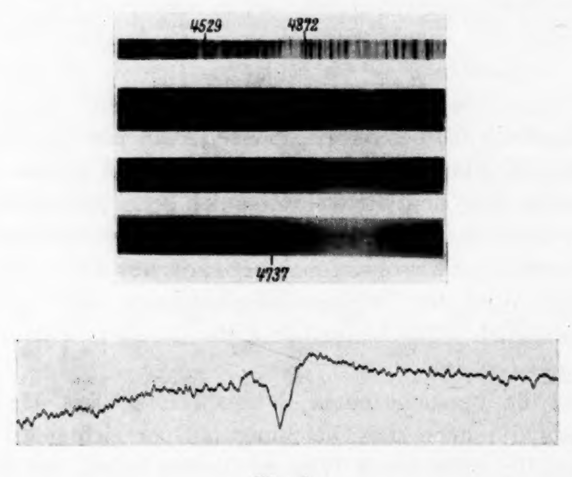


Fig. 3.

[1]) Johnson, R. C., Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **226** (1927) 157. Weizel, W., Bandenspektren, S. 334 (Handb. d. Experimentalphys.). [2]) Das Swan-Spektrum in Absorption ist bisher nur in ganz besonderen Fällen mit

kurve, welche die Feinstruktur dieser Bande wiedergibt. Übersetzungsverhältnis 1 : 2 (Registrierphotometer Zeiss).

Selbstverständlich sind mit gleicher Apparatur Kontrollaufnahmen gemacht worden, wobei kein Kohlensuboxydrohr dazwischen geschaltet war.

Bemerkungen. Bei diesen Versuchen sieht man in dem Teil der Glasröhre, welcher aus dem Ofen herausragt, nach Einsetzen des Zerfalles das Auftreten einer schwach karminroten Färbung, welche die des Dicarbongases sein muss. Zu diesem Zeitpunkt erhält man auch am leichtesten das SWAN-Absorptionsspektrum. Mit der Zeit wird diese Färbung sehr intensiv und in gleichem Masse erfährt das die Röhre durchsetzende Licht eine sehr erhebliche Schwächung, die gegen das Ende des Versuches wieder verschwindet. In der ganzen Röhre, besonders am Boden derselben, findet man ein rotes festhaftendes Pulver; es hat sich der im Gasraum nach einiger Zeit gebildete rote Staub zu Boden gesetzt. Dieser entsteht durch Vereinigung von C_2-Molekeln zu grösseren Graphitaggregaten, die wegen der grossen Feinheit noch rot erscheinen. Solange der Staub in der Röhre schwebt, ist er die Ursache zur Lichtschwächung und stört aus mehreren Gründen die Empfindlichkeit für den Erhalt der SWAN-Bande.

Das oben erwähnte gelbrote Polymerisationsprodukt dürfte demnach seine Färbung dem darin enthaltenen polymerisierten Dicarbon bis zu einem gewissen Grade zu verdanken haben. Der rote Graphit löst sich in Wasser, leichter in schwacher Lauge mit gelbroter Farbe auf. Diese Lösung wird tiefrot bei Hinzufügung von konzentrierter Schwefelsäure. Die wässerige schwach alkalische Lösung, etwa 0·04 mol.

Sicherheit festgestellt worden. In den FRAUENHOFERschen Linien findet sich die C_2 entsprechende Bande nicht (WILDT, R., Z. Physik **54** (1929) 864). Hingegen ist sie schon vor längerer Zeit von STEBBIN (Lick Obs. Bull. **1903**, Nr. 41) im Sterne α-Herculis nachgewiesen. Experimentell gelang der Nachweis M. LA ROSA [Ann. Physik **34** (1911) 95 222]. Ein dünner, vom elektrischen Strom hoher Stärke durchflossener Kohlefaden umgibt sich mit einer Kohlenstoffdampf-Atmosphäre. Auf spektroskopisch kontinuierlichem Hintergrund, welcher von dem übermässig hoch erhitzten Kohlefaden ausgesendet wird, erscheint die Linie 4737 Å in Absorption. Die anderen dem SWAN-Spektrum zugehörigen Bandenköpfe können, zwar etwas schwerer, auch noch beobachtet werden. Ferner hat T. HORI [Mem. Coll. Engng., Kyoto; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res., Tokyo **1926** (4), Nr. 48 C. 1926 II. 1505, C. 1927 I. 238; Nature **118** (1926) 28] nach der Methode der explodierenden Metalldrähte das SWAN-Spektrum in Absorption erhalten, wenn im Explosionsgebiet Kohlenwasserstoffe sich befinden.

bezüglich C_2, zeigt bei 3 cm Schichtdicke von etwa 5100 Å an nach kleineren Wellenlängen vollkommene Auslöschung.

Der karminrote Niederschlag des Dicarbons, Schichtdicke etwa 10^{-4} cm, an dem Zersetzungskölbchen absorbiert weisses Licht selektiv im Gebiet 4740 bis 4390 Å, wie die folgende Photometerkurve (Fig. 4) noch besonders zum Ausdruck bringt.

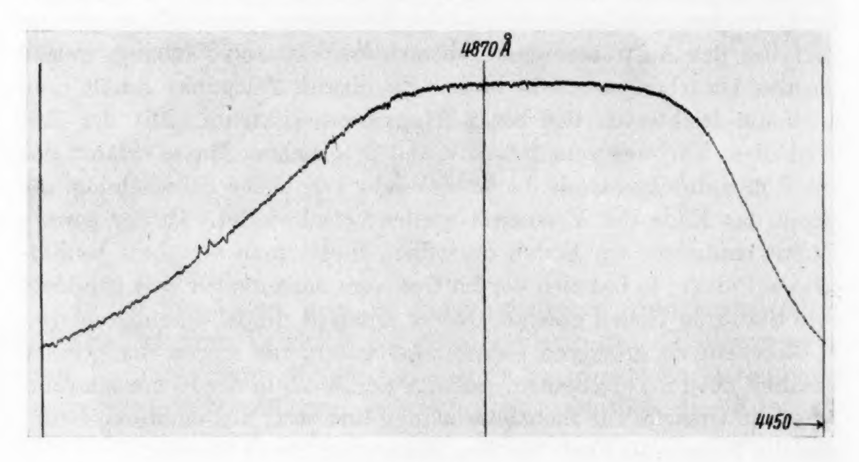


Fig. 4.

Der Niederschlag zeigt deutlich Röntgeninterferenzen, welche auf kleine Graphitaggregate schliessen lassen. Führt man die Zersetzung bei Temperaturen über 200° C aus, so wird der rote Graphit immer missfarbiger und bei 500° und 600° C erhält man bereits ganz schwarz aussehende Modifikationen.

3. Verhalten des Dicarbons gegen Sauerstoff.

Mischt man dem Kohlensuboxyd Sauerstoff bei, so findet man bei 200° C, dass nun mehr als gewöhnlich (siehe S. 102) Kohlendioxyd und Kohlenoxyd abgespalten wird. Diese Zunahme entspricht einer äquivalenten Abnahme an dem zugesetzten Sauerstoff. Es erhöht sich der Wert für Kohlenoxyd von 3·2 auf 7·0 %, der für Kohlendioxyd von 12·5 auf 16·5 %. Den Effekt des Sauerstoffzusatzes erkennt man schon ohne Gasanalyse an dem nicht mehr roten Beschlag in der Zersetzungsröhre, womit die Möglichkeit einer direkten Oxydation des Suboxydes ausscheidet.

4. Schlussbemerkung und Zusammenfassung.

In den vorgebrachten Ausführungen sind einige typische Reaktionen des Kohlensuboxydes etwas genauer mitgeteilt worden. Beansprucht vor allem das thermische Verhalten desselben besondere Beachtung, so muss darauf hingewiesen werden, dass damit gewisse Schwierigkeiten sich ergeben, wenn man versucht, die Konfiguration der Molekel C_3O_2 auf Grund desselben abzuleiten. Jedenfalls hat diese Verbindung einen bestimmt numerisch angebbaren C_2-Druck, der bei 200° C noch nicht sehr gross ist, aber immerhin schon die Möglichkeit vorliegt, Eigenschaften des gasförmigen Kohlenstoffes zu studieren. Seine Polymerisationsgeschwindigkeit v_{C_2}, also sein Übergang in den Graphitgitterverband, ist gross, und sie wird sich zwanglos der Reihe fügen:

$$v_{CH_2=CH_2} < v_{CH\equiv CH} < v_{C\equiv C}.$$

Das besondere thermische Verhalten des Kohlenstoffsuboxydes, wonach bei einer bestimmten Temperatur nach „unendlich“ langer Zeit stets prozentuell eine gleiche Menge des angewendeten Suboxydes gespalten wird und das Verhältnis der abgespaltenen Kohlenoxyd- zur Kohlendioxydmenge konstant ist, bleibt noch unverständlich.

1. Die Polymerisation ist irreversibel, der Vorgang selbst verläuft nach einer pseudomonomolekularen Reaktion unter der katalytischen Wirkung der Gefässwand, welchem eine Keimbildungsperiode vorausgeht.

2. Thermisch spaltet Kohlensuboxyd die Gase Kohlendioxyd und Kohlenoxyd sowohl in homogener Gasphase als auch heterogen (aus dem Polymerisationsprodukt) ab. Im ersten Falle wird die Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltung durch zugesetztes Kohlendioxyd gehemmt, die für Kohlenoxyd ist kaum beeinflussbar.

3. Die Zersetzung des Kohlensuboxydes verläuft über das Gleichgewicht $C_3O_2 \rightleftarrows CO_2 + C_2$, dessen Gleichgewichtskonstante sich aus der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 200° C berechnen lässt.

4. Im thermisch sich zersetzenden Kohlensuboxyd lässt sich bei 200° C Dicarbongas durch Auffindung der SWAN-Bande in Absorption feststellen.

5. Es werden einige qualitative Eigenschaften des Dicarbons mitgeteilt.

Wien, I. Chemisches Laboratorium (Anorg. Abteilung) der Universität.

Gefrierpunktsmessungen. III[1]).

Aktivitätskoeffizienten und Dissoziation der Jodsäure.

Von

E. Abel, O. Redlich und P. Hersch.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 7. 34.)

Gefrierpunkte wässeriger Jodsäurelösungen bis 1 Mol auf 1000 g H_2O. Erörterung der Dissoziation an Hand von Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsdaten. Aktivitätskoeffizienten.

Zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten der Jodsäure wurden wir durch zwei verschiedene Beweggründe veranlasst: einerseits war die Kenntnis im Hinblick auf reaktionskinetische Untersuchungen erwünscht, andererseits erblickten wir in der Jodsäure ein besonders geeignetes Beispiel für einen Vergleich der für einen mittelstarken Elektrolyten aus Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessung abgeleiteten Daten auf dem Boden der neueren Elektrolyttheorie; besonders geeignet deshalb, weil gerade für diese Substanz sehr genaue Leitfähigkeitsmessungen bis zu den höchsten Verdünnungen vorliegen. Ein solcher Vergleich erscheint wünschenswert, weil für mittelstarke Elektrolyte bisher verhältnismässig wenig experimentelles Material auf beiden Gebieten vorhanden ist, trotzdem es an Versuchen zur Berechnung von Dissoziationskonstanten nicht fehlt.

Als Methode zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten kommt für die Jodsäure aus bekannten Gründen nur die Gefrierpunktsmessung in Betracht; das experimentelle Verfahren konnte an die mit I und II bezeichneten Untersuchungen anschliessen.

Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten ist eine Extrapolation zu unendlicher Verdünnung erforderlich; die für starke Elektrolyte von RANDALL[2]) ausgearbeitete Extrapolationsmethode bedarf für den Fall eines merklich unvollständig dissoziierten Elektrolyten einer Modifikation. Das im folgenden in Anlehnung an RANDALL und ALLEN[3]) entwickelte Extrapolationsverfahren verwendet das

[1]) I. ABEL, E., REDLICH, O. und v. LENGYEL, B. Z. physik. Chem. **132** (1928) 189. II. HARTMANN, F. und ROSENFELD, P., Z. physik. Chem. (A) **164** (1932) 377. [2]) RANDALL, M., J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2512. [3]) RANDALL, M. und ALLEN, C., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 1814.

DEBYE-HÜCKELsche Quadratwurzelgesetz in der für solche Elektrolyte erweiterten Form[1]) konsequent nur als Grenzgesetz für unendliche Verdünnung. In Anbetracht der erhöhten Sicherheit, welche einer solchen Extrapolation zukommt, ist die Ausdehnung der Messungen zu extrem hohen Verdünnungen und demgemäss die Erzielung einer besonders hohen absoluten Genauigkeit weniger dringlich; wir konnten daher unsere Bemühungen auf die Erreichung einer guten relativen Genauigkeit in einem grösseren Konzentrationsbereich richten.

Zur experimentellen Methodik.

Die von RANDALL und VANSELOW[2]) aufgeworfene Frage der Beeinflussung der Messungen durch die gelöste Luft ist mehrfach erörtert worden. Wir haben schon in den früheren Untersuchungen vorgezogen, für Luftsättigung zu sorgen und den etwa entstehenden Fehler auf Grund besonderer Messungen der Luftlöslichkeit abzuschätzen. Denselben Weg schlagen die Arbeiten von KARAGUNIS, HAWKINSON und DAMKÖHLER[3]), von ROBERTSON und LA MER[4]) und von SCATCHARD, JONES und PRENTISS[5]) ein. Es kann insbesondere nach der eingehenden thermodynamischen Diskussion der letzteren Autoren kaum ein Zweifel bestehen, dass der durch Aussalzung der Luft entstehende Fehler praktisch niemals eine Rolle spielt. Der von EBERT und LANGE[6]) beschriebene Vakuumapparat mit zwei eingebauten, besonders konstruierten Rührmotoren ist daher entbehrlich.

Zur Eliminierung der parasitären Spannungen bringen dieselben Autoren[7]) in der Eiskiste einen Kurzschlusschalter unter, der an die Zuführungsdrähte zum Thermoelement angeklemmt wird. Jede Methode zur Eliminierung von Störspannungen erfordert zwei Ablesungen, zwischen denen irgendein Schalter betätigt werden muss; die in diesem Schalter auftretenden Störspannungen haften als nicht eliminierbarer Fehler dem Ergebnis an. EBERT und LANGE sehen es als wesentlichen Vorzug ihrer Methode an, dass sie mit einem einpoligen Ausschalter auskommen, während die Stromwendungsmethode einen doppelpoligen, die WHITEsche Ausschliessungsmethode einen einpoligen Umschalter erfordert. Es ist jedoch dabei zu beachten, dass sich die verbleibende Störspannung des doppelpoligen Umschalters bei der Stromwendungsmethode zur doppelten Spannung des Thermoelementes addiert, also nur mit dem halben Betrag in die Messung eingeht. Der Unterschied der Kurzschlussmethode gegenüber beiden anderen Methoden besteht also nur in der Verwendung eines Ausschalters an Stelle eines Umschalters (Einführung einer

---

[1]) GROSS, PH. und HALPERN, O., Physik. Z. **25** (1924) 393. [2]) RANDALL, M. und VANSELOW, A. P., J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2418. [3]) KARAGUNIS, G., HAWKINSON, A. und DAMKÖHLER, G., Z. physik. Chem. (A) **151** (1930) 433. [4]) ROBERTSON, C. und LA MER, V. K., J. physic. Chem. **35** (1931) 1953. Daselbst eine sorgfältige und ausführliche Diskussion der Fehlerquellen. [5]) SCATCHARD, G., JONES, P. T. und PRENTISS, S. S., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2676. [6]) EBERT, L. und LANGE, J., Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 389. Vgl. auch LANGE, J., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 147. [7]) Siehe auch EBERT, L. und LANGE, J., Z. Instrumentenkde **51** (1931) 207.

parasitären Spannung an Stelle der Differenz zweier solcher); demgegenüber steht als Nachteil die veränderte Empfindlichkeit[1]) und vor allem die langsame Einstellung des Galvanometers bei Kurzschluss eines wesentlichen Teiles des Widerstandes des Galvanometerstromkreises. Verwendet man aber, um den Widerstand im Galvanometerkreis konstant zu halten, einen Ersatzwiderstand mit einem zweiten Ausschalter[2]), so bietet die Kurzschlussmethode überhaupt keinen grundsätzlichen Vorteil, da man keinesfalls erwarten kann, dass die Differenz der Störspannungen in zwei an verschiedenen Stellen angebrachten Ausschaltern im allgemeinen kleiner ist als die Differenz der Störspannungen eines und desselben Umschalters in den zwei Stellungen. Wir sind daher bei der Stromwendungsmethode verblieben und haben im Hinblick auf die Ergebnisse WHITES[3]) bezüglich der thermischen Homogenität handelsüblichen Kupferdrahtes auch von der Verlegung des Umschalters in die Eiskiste abgesehen.

Die in I und II entwickelte Messanordnung wurde nur dahin abgeändert, dass auch in das Eisgefäss ein Hubrührer der gleichen Art eingebaut wurde, wie er sich schon im Lösungsgefäss befand; an Stelle von Platinnetzen wurden hier Siebe aus Feinsilber verwendet.

Der Gang der Temperaturdifferenz hielt sich mit höchstens 0·05% in der Stunde merklich unter den von anderen Autoren angegebenen Werten (ADAMS 0·3%; ABEL, REDLICH, LENGYEL 0·1%; KARAGUNIS 3%; SCATCHARD 1·2% in der Stunde).

Das verwendete Thermoelement ist in II beschrieben.

Jodsäure, Merck zur Analyse, wurde aus doppeltdestilliertem Wasser einmal umkristallisiert. Die Analyse erfolgte durch gewichtsmässige Titration mit Lauge. Als Titersubstanz wurde — wie schon in II — in Form von Bicarbonat umkristallisierte, im Platintiegel unter Kohlendioxyd geschmolzene Soda verwendet, daneben destillierte Salzsäure, deren Chlorgehalt als $AgCl$ gewogen worden war. Das Molgewicht der Jodsäure wurde zu 175·940 angenommen. Wägungen sind auf Vakuum reduziert.

Ergebnisse; Dissoziationskonstante.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zur Ausgleichung und Rechnung wurde nach dem bekannten RANDALLschen Verfahren eine Kurve $j/m^{1/2}$ gegen $m^{1/2}$ ($j = 1 - \vartheta/3{\cdot}716\, m$) verwendet; aus dieser Kurve wurden auch die ausgeglichenen Werte der Gefrierpunktserniedrigung zurückgerechnet. Das Mittel aus den Differenzen zwischen ausgeglichenen und gemessenen Werten ($6 \cdot 10^{-5}$ °C; 0·014%) gibt ein etwas zu günstiges Bild der Messgenauigkeit, da die genannte Kurve für Jodsäure im unteren Teil stark gekrümmt ist und sich daher den Messpunkten verhältnismässig leicht anpassen lässt.

---

[1]) Vgl. WHITE, W. P., Z. Instrumentenkde 52 (1932) 281. [2]) EBERT, L. und LANGE, J., Z. Instrumentenkde 52 (1932) 552. [3]) WHITE, W. P., J. Amer. chem. Soc. 36 (1914) 2292.

Tabelle 1. Gefrierpunktserniedrigung der Jodsäure.

Molarer Gehalt m Mol/1000 g H_2O	Gefrierpunkts-erniedrigung ϑ in °C	Molare Erniedrigung ϑ/m	$j/m^{1/2}$
0·012677	0·04423	3·4891	0·5422
0·026657	0·08965	3·3631	0·5816
0·027742	0·09315	3·3577	0·5788
0·036031	0·11874	3·2954	0·5962
0·068795	0·21451	3·118	0·6134
0·08320	0·25449	3·059	0·6133
0·11034	0·32556	2·951	0·6201
0·18893	0·5150	2·726	0·6131
0·21701	0·5796	2·671	0·6039
0·43087	0·9892	2·296	0·5822
0·51843	1·1305	2·181	0·5739
0·6047	1·2584	2·081	0·5656
0·6807	1·3609	1·999	0·5600
0·7560	1·4546	1·924	0·5546
0·9138	1·6271	1·781	0·5448
1·0384	1·7428	1·678	0·5381

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wurden die in unserer ersten Arbeit angegebenen Formeln und Zahlenwerte verwendet. Die unmittelbare Extrapolation der $j/m^{1/2}$-Kurve ist, wie schon oben angedeutet, bei einem unvollständig dissoziierten Elektrolyten wie der Jodsäure mit einer grossen Unsicherheit behaftet; wir hätten im vorliegenden Fall von $j/m^{1/2} = 0·5422$ ($m^{1/2} = 0·1126$) auf $j/m^{1/2} = 0·373$ ($m^{1/2} = 0$) zu extrapolieren gehabt. Hier hilft eine entsprechende Verwendung des Debye-Hückelschen Grenzgesetzes im Verein mit dem Massenwirkungsgesetz: Man ermittelt durch eine passende Extrapolation die Dissoziationskonstante, berechnet aus dieser den theoretischen Wert des Aktivitätskoeffizienten für irgendeine (niedrige) Konzentration; schliesslich berücksichtigt man noch die Abweichung zwischen den gemessenen und den unter Zugrundelegung der Dissoziationskonstante theoretisch berechneten Gefrierpunkten.

In Übereinstimmung mit den Grundlagen der Theorie der verdünnten Lösung kann man annehmen, dass sich die Gefrierpunktserniedrigung bei hinreichender Verdünnung additiv zusammensetzt aus der Erniedrigung, die sich nach der klassischen Theorie für den undissoziierten Anteil ergibt, und jener Erniedrigung, die für den dissoziierten Anteil aus dem Grenzgesetz folgt[1]). Die durch die undissoziierten Molekeln bewirkte Erniedrigung ist

$$\vartheta_{\text{Molekeln}} = 1·858\,(1-\alpha)\,m; \qquad (1)$$

[1]) Vgl. zur folgenden Rechnung: Randall, M. und Allen, C., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 1814.

für einwertige Ionen von der Konzentration αc (α = wirklicher Dissoziationsgrad, c = Konzentration in Mol pro Liter) gilt

$$\vartheta_{\text{Ionen}} = [1 - 0{\cdot}373\,(\alpha c)^{1/2}] \cdot 3{\cdot}716\,\alpha m; \tag{2}$$

mit $\vartheta = \vartheta_{\text{Molekeln}} + \vartheta_{\text{Ionen}}$ folgt

$$j = 1 - \frac{\vartheta}{3{\cdot}716\,m} = \frac{1-\alpha}{2} + 0{\cdot}373\,\alpha^{3/2} c^{1/2}. \tag{3}$$

Der Dissoziationsgrad α ist durch

$$K = \frac{\alpha^2 \beta^2 m}{1-\alpha}; \tag{4}$$

$$\log \beta = -0{\cdot}486\,(\alpha c)^{1/2} \quad (0^0\,\mathrm{C}) \tag{5}$$

(K = Dissoziationskonstante; β = wirklicher Aktivitätskoeffizient) in Abhängigkeit von K und c gegeben; man kann also für jeden Wert des Parameters K und für jeden Messpunkt einen Wert von $j/c^{1/2}$ berechnen.

Die Differenzen zwischen den aus den Messungen folgenden und den mit $K = 0{\cdot}25$ und $K = 0{\cdot}27$ berechneten Werten von $j/c^{1/2}$ haben wir gegen $c^{1/2}$ aufgetragen. (Der — übrigens kaum in Betracht kommende — Unterschied zwischen c und m wurde aus vorliegenden Daten zu $-0{\cdot}026\,m^2$ abgeschätzt.) Für den Verlauf solcher Abweichungskurven gewinnt man aus einer sinngemässen Erweiterung der Theorie der verdünnten Lösung einen Anhaltspunkt. Eine solche Erweiterung stellt den nichtelektrischen Teil des chemischen Potentials durch eine Taylorsche Reihe nach dem Argument m dar[1]); der erste Summand auf der rechten Seite von (3) bildet dann das Glied nullter Ordnung. Der elektrische Teil hingegen ist durch eine Entwicklung nach dem Argument $c^{1/2}$ darzustellen[2]); ihr erstes Glied ist durch den zweiten Summanden der rechten Seite von (3) gegeben. Die angemessene Erweiterung des Ansatzes (3) besteht daher darin, dass man ein in c lineares Glied hinzufügt; dieses liefert die Näherung nächst höherer Ordnung für beide Entwicklungen. Überdies umfasst dieses Glied eine Korrektur, welche — wie leicht einzusehen — in (3)

---

[1]) Nernst, W., Z. physik. Chem. **38** (1901) 487. Jahn, H., Z. physik. Chem. **37** (1901) 490; **41** (1902) 257. [2]) Es ist vielleicht noch nicht allgemein beachtet worden, dass eines der wesentlichen Ergebnisse der Debye-Hückelschen Theorie in der Schlussfolgerung besteht, dass eine Entwicklung des elektrischen Anteiles des chemischen Potentials von Elektrolyten in verdünnter Lösung nach m nicht möglich ist (die Ableitungen nach m existieren an der Stelle $m = 0$ nicht). Damit ist natürlich auch erklärt, warum der von vornherein so einleuchtende Nernst-Jahnsche Ansatz in diesem Fall versagen musste.

für den Dissoziationsgrad α deshalb erforderlich ist, weil dieser unter Benutzung des Grenzgesetzes berechnet wird.

Wenn also die Erweiterung des Ansatzes (3) durch ein in c lineares Glied zu erfolgen hat, ist zu erwarten, dass sich die Funktion $j/c^{1/2}$ in der Grenze für niedrige Konzentrationen von dem nach (3) berechneten Verlauf um ein in $c^{1/2}$ lineares Glied unterscheidet; die Abweichungskurven $j/c^{1/2}$(beob.) $-j/c^{1/2}$(ber.), gegen $c^{1/2}$ aufgetragen, sind also linear zu extrapolieren — eine Forderung, der sich die Messungsergebnisse gut anpassen. Die thermodynamische Dissoziationskonstante

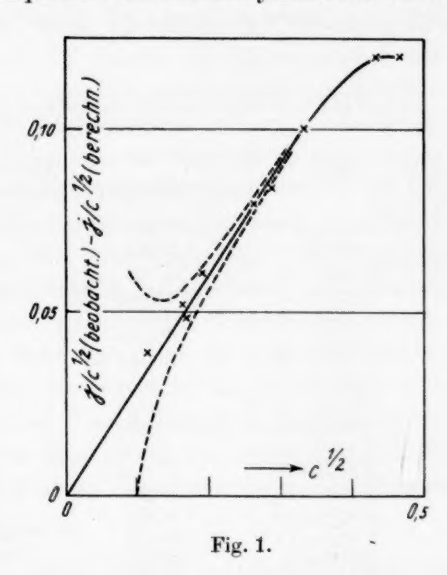


Fig. 1.

ist dann diejenige, für welche die Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Werten von $j/c^{1/2}$ an der Stelle $c = 0$ verschwindet; sie ergibt sich durch Interpolation zu $K = 0{\cdot}26_2$ (0° C). Die (bei endlichen Konzentrationen auftretenden) Abweichungen der beobachteten Werte von $j/c^{1/2}$ gegen die mit dieser Konstante berechneten sind in Fig. 1 aufgetragen.

Für die Berechnung der stöchiometrischen Aktivitätskoeffizienten $\gamma = \alpha\beta$ wurde nunmehr folgender Weg gewählt: Zunächst wurde der aus (4) und (5) mit $K = 0{\cdot}26_2$ für $m = 0{\cdot}01$ folgende Wert $\log\gamma = 0{\cdot}9394-1$ ermittelt; die gemäss Fig. 1 extrapolierten Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten liefern hierzu eine Korrektur von $-0{\cdot}0026$, so dass $\log\gamma = 0{\cdot}9368-1$. Von diesem

Wert aus konnten die Aktivitätskoeffizienten in der üblichen Weise aus den Messungsergebnissen abgeleitet werden.

Die Aktivitätskoeffizienten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Werte für molare Gehalte oberhalb $m=1$ beruhen auf den Messungen von GROSCHUFF[1]). Unter γ ist der (von LEWIS und RANDALL mit γ' bezeichnete) Aktivitätskoeffizient zu verstehen, der ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit berechnet ist; zur Umrechnung auf eine bestimmte Temperatur fehlen die Verdünnungswärmen. Für die Aktivität des Wassers a_1 wurde die Formel

$$-10^{-5} \log a_1 = 421{\cdot}0\ \vartheta + 0{\cdot}164\ \vartheta^2 - 0{\cdot}0037\ \vartheta^3 \qquad (6)$$

verwendet.

Tabelle 2. Aktivitätskoeffizienten der Jodsäure.

Molarer Gehalt m	$\log \gamma$	Aktivitäts-koeffizient γ	Logarithmus der Aktivität des Wassers $-10^5 \log a_1$
0·001	0·9829 − 1	0·961	1·54
0·002	0·9748 − 1	0·944	3·06
0·005	0·9580 − 1	0·908	7·54
0·01	0·9368 − 1	$0{\cdot}864_6$	14·81
0·02	0·9054 − 1	$0{\cdot}804_3$	28·79
0·05	0·8395 − 1	0·6910	67·65
0·1	0·7638 − 1	0·5805	125·8
0·2	0·6599 − 1	0·4570	227·5
0·3	0·5840 − 1	0·3837	316·1
0·5	0·4680 − 1	0·2938	464·2
0·7	0·3780 − 1	0·2388	583·7
1·0	0·2685 − 1	0·1856	720·1
1·5	0·128 − 1	0·134	876
2	0·020 − 1	0·105	975
3	0·865 − 2	0·073	1167
5	0·672 − 2	0·047	1572
10	0·430 − 2	0·027	3180
15	0·31 − 2	0·021	5800
17	0·28 − 2	0·019	7100

Dissoziationskonstante aus der Leitfähigkeit; Diskussion.

Im folgenden wird die Dissoziationskonstante aus vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen nach dem Verfahren von SHERRILL und NOYES[2]) und von MACINNES[3]) abgeleitet. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass es grundsätzlich der DEBYEschen Theorie nicht bedarf, sondern bloss auf dem KOHLRAUSCHschen Gesetz der unabhängigen Wanderung beruht. Wir haben allerdings die vorliegenden

[1]) GROSCHUFF, E., Z. anorg. Chem. **47** (1905) 331. [2]) SHERRILL, M. S. und NOYES, A. A., J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1861. [3]) MACINNES, D. A., J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2068.

Daten durch Extrapolation unter Anlehnung an das DEBYE-ONSAGERsche Grenzgesetz ergänzt.

Für die Rechnungen dieses Abschnittes wurden die besonders genauen Messungen der Leitfähigkeit bei 25° von KRAUS und PARKER[1]) verwendet; die übrigen Leitfähigkeitsdaten sind den International Critical Tables, Bd. VI entnommen. Bei der Kombination dieser Daten ist zu beachten, dass die Angaben von KRAUS und PARKER auf den Absolutmessungen der Leitfähigkeit von Kaliumchloridlösungen von KOHLRAUSCH und MALTBY beruhen, während die Angaben der International Critical Tables mit der Korrektur −0·145% auf die Basis von H. C. und E. W. PARKER[2]) umgerechnet sind[3]).

Da für 25° kein hinreichendes Material vorliegt, führten wir die Rechnung für 18° durch. Die Extrapolation der Leitfähigkeit der Salzsäure wurde mit Hilfe einer Zeichnung vorgenommen, in welcher die Differenz der beobachteten und der nach dem Grenzgesetz berechneten Werte gegen die Konzentration aufgetragen war; die Kurve eignet sich besonders zur Extrapolation, da sie in Übereinstimmung mit theoretischen Erwägungen nur wenig von einer Geraden abweicht. Sodann wurden die Differenzen der Leitfähigkeiten von $NaCl$ und $NaJO_3$ bzw. KCl und KJO_3 gebildet und gegen $c^{1/2}$ graphisch extrapoliert. Aus den gewonnenen Daten berechneten wir Λ_0 (18°) für Jodsäure. Zur Ergänzung der nur lückenhaft vorliegenden Daten für die Leitfähigkeit der Jodsäure bei 18°[4]) wurden die Differenzen für 25° und 18° unter Berücksichtigung des berechneten Wertes für Λ_0 interpoliert. Die Genauigkeit der erhaltenen Leitfähigkeitswerte kann zu etwa einer Einheit der ersten Dezimale abgeschätzt werden.

Für die Grössen

$$\Lambda_e = \Lambda(HCl) - \Lambda(MeCl) + \Lambda(MeJO_3) \quad (7)$$

wurde das Mittel aus den Werten für die Natrium- und Kaliumsalze verwendet. Der Dissoziationsgrad α ist durch die Beziehung

$$\Lambda(c) = \alpha \Lambda_e(\alpha c) \quad (8)$$

---

[1]) KRAUS, CH. A. und PARKER, H. C., J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 2439.
[2]) PARKER, H. C. und PARKER, E. W., J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 333. [3]) In der Einleitung zum Abschnitt „Elektrische Leitfähigkeit wässeriger Lösungen", International Critical Tables, Bd. VI, S. 229, ist irrtümlich angegeben, dass die älteren Leitfähigkeitswerte um die betreffende Korrektur zu erhöhen sind (statt richtig: zu erniedrigen). [4]) Neuere Messungen von JEFFERY, G. H. und VOGEL, A. J., J. chem. Soc. London **1932**, 400, konnten nicht herangezogen werden, da sie mit der oben abgeleiteten, besser gesicherten Grenzleitfähigkeit und der theoretischen Grenzneigung kaum verträglich sind.

gegeben. Zur Ausrechnung von α wählten wir folgendes Verfahren, das uns zweckmässiger als die übliche Näherungsmethode zu sein scheint. Durch Logarithmieren erhält man

$$\log \alpha \equiv \log (\alpha c) - \log c = \log \Lambda\,(c) - \log \Lambda_e\,(\alpha c); \tag{9}$$

dieser Gleichung zufolge besitzen die Schnittpunkte einer Geraden von der Neigung -1 mit den beiden Kurven eines Diagramms, in welchem $\log \Lambda$ und $\log \Lambda_e$ gegen den Logarithmus ihres Argumentes aufgetragen sind, die Eigenschaft, dass die (einander gleichen) Differenzen ihrer Abszissen und ihrer Ordinaten gleich $\log \alpha$ sind.

Aus den so berechneten Werten des Dissoziationsgrades wurden die Beträge der klassischen Konstante

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \tag{10}$$

und mit Hilfe unserer Messungen die Werte von

$$K_\gamma = \frac{\gamma^2 c}{1-\alpha} \tag{11}$$

ermittelt.

Der Gang der Rechnung ist der Tabelle 3 zu entnehmen. Bei den niedrigsten Konzentrationen spielen die Messfehler eine zu grosse Rolle, im übrigen lassen sich die Punkte in Abhängigkeit von $c^{1/2}$ durch je eine Gerade gut darstellen. Die thermodynamische Konstante K ergibt sich als gemeinsamer Grenzwert von K_c und K_γ zu 0·19 (18° C).

Tabelle 3. Dissoziation der Jodsäure aus Leitfähigkeitsdaten (18° C).

c	0 (extrapoliert)	0·001	0·002	0·005	0·01	0·02	0·05	0·1	0·2	0·5
$\Lambda(NaCl) - \Lambda(NaJO_3)$	31·38	31·19	31·21	31·02	30·96	30·92	31·17	31·55	32·16	—
$\Lambda(KCl) - \Lambda(KJO_3)$	31·38	31·17	31·14	31·08	31·07	·31·21	31·57	32·23	33·51	—
$\Lambda(HCl)$	381·3	377·1	375·5	372·4	369·3	364·9	357·6	350·1	341·5	—
Λ_e (Mittel)	349·9	345·9	344·4	341·3$_5$	338·2$_5$	333·8$_5$	326·2	318·2$_5$	308·6$_5$	—
$\Lambda(HJO_3)$	349·9	344·6	341·4	333·7	324·2	309·5	280·8	252·3	219·7	174·5
α	1	0·9959	0·9913	0·9775	0·9576	0·9258	0·856	0·786	0·700	0·576
$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$	0·19	0·242	0·226	0·212	0·216	0·231	0·254	0·289	0·327	0·399
$K_\gamma = \frac{\gamma^2 c}{1-\alpha}$	0·19	0·225	0·205	0·183	0·176	0·174	0·166	0·157	0·139	0·102

Bei der Berechnung der Dissoziationskonstante sowohl aus Gefrierpunktsmessungen als auch aus Leitfähigkeitsdaten zeigt sich, dass schon bei niedrigen Konzentrationen merkliche Abweichungen von den für mittelstarke Elektrolyte erweiterten Grenzgesetzen auftreten; man wird diese Abweichungen in einem Falle wie dem der Jodsäure in erster Linie auf die Bildung von komplexen Molekeln zurückführen[1].

Zum Vergleiche unserer Ergebnisse mit denen anderer Autoren, seien noch einige Berechnungen der Dissoziationskonstante bei 25° C angeführt, die sich auf die oben erwähnten Messungen von KRAUS und PARKER stützen. ONSAGER[2]) erhält durch eine Abschätzung $K = 0{\cdot}17$ neben $\Lambda_0 = 391{\cdot}3$. C. W. DAVIES[3]) gibt Werte von 0·18 bis 0·20 an ($\Lambda_0 = 391{\cdot}3$); doch ist diese Berechnung kaum mehr heranzuziehen, da hier an Stelle des DEBYE-ONSAGERschen Faktors vor der Quadratwurzel ein empirischer Koeffizient verwendet wurde[4]). Der beste Wert ist zweifellos der von FUOSS und KRAUS[5]) auf Grund der DEBYEschen Theorie nach einem besonders ausgearbeiteten Rechen- und Extrapolationsverfahren ermittelte ($K = 0{\cdot}1686$ neben $\Lambda_0 = 391{\cdot}19$).

Eine immerhin beachtenswerte Stütze für die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Werten der Dissoziationskonstante ($0{\cdot}26_2$ bei 0°; 0·19 bei 18°; 0·1686 bei 25°) ist darin zu sehen, dass ihre Logarithmen, gegen die reziproken Werte der absoluten Temperatur aufgetragen, auf einer Geraden liegen. Eine weitere Bestätigung kann man wohl auch darin sehen, dass die Verlängerung dieser Geraden für 60° den Wert 0·10 liefert, während (in $c^{1/2}$ lineare) Extrapolation der von LUTHER und SAMMET[6]) nach der klassischen Leitfähigkeitsmethode für diese Temperatur berechneten Werte (0·11 bis 0·14) für $c = 0$ den Wert $K = 0{\cdot}08$ ergibt. Die Dissoziationswärme kann man aus den angeführten Daten zu etwa 2900 cal pro Mol abschätzen.

Abschliessend kann bemerkt werden, dass sich die DEBYE-HÜCKELsche Theorie auch in dem vorliegenden, im Hinblick auf

---

[1]) Vgl. ABEL, E. und HALLA, F., „Jod" in ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie. Leipzig: Hirzel 1913. IV/2, S. 500ff. [2]) ONSAGER, L., Physik. Z. **28** (1927) 277. [3]) DAVIES, C. W., siehe FALKENHAGEN, H., Elektrolyte, S. 298. [4]) Neuerdings verwendet auch DAVIES den theoretischen Faktor (J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1698). Dementsprechend gelangt er zu der Grenzleitfähigkeit 391·15 (J. chem. Soc. London **1933**, 645). [5]) FUOSS, R. M. und KRAUS, CH. A., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 476. [6]) LUTHER, R. und SAMMET, V., Z. Elektrochem. **11** (1905) 293. SAMMET, V., Z. physik. Chem. **53** (1905) 641.

Komplexbildung ungünstigen Falle eines mittelstarken Elektrolyten gut bewährt, und dass sie auch hier ein wertvolles Hilfsmittel für Extrapolationen zu unendlicher Verdünnung darstellt.

Zusammenfassung.

1. Die Gefrierpunkte wässeriger Jodsäurelösungen wurden bis zu einem Gehalt von 1 Mol auf 1000 g Wasser gemessen.

2. Es werden Rechenmethoden zur Ermittlung der thermodynamischen Dissoziationskonstante eines mittelstarken Elektrolyten aus Gefrierpunkts- und aus Leitfähigkeitsdaten entwickelt.

3. Die Dissoziation der Jodsäure wurde an Hand der Gefrierpunktsmessungen und vorliegender Leitfähigkeitsdaten erörtert. Für die Dissoziationskonstante wurde gefunden: $0{\cdot}26_2$ (0°, aus Gefrierpunktsmessungen), 0·19 (18°, aus Leitfähigkeitsdaten). Diese Werte fügen sich dem Ergebnis von Fuoss und Kraus (0·1686 für 25°, aus Leitfähigkeitsmessungen) gut an.

4. Die Aktivitätskoeffizienten der Jodsäure wurden ermittelt.

Die zur Ausführung dieser Untersuchung erforderlichen Mittel wurden uns von dem „Verband der Freunde der Technischen Hochschule in Wien" zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank aussprechen.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

Die Bildungswärme von Chlorwasserstoff und seinen verdünnten Lösungen.

Von

W. A. Roth und **H. Richter.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 7. 34.)

Für die theoretisch und praktisch wichtige Bildungswärme von Chlorwasserstoff sind in der letzten Zeit von erfahrenen Thermochemikern Werte gefunden worden, die um etwa 7 ‰ differieren. — Die Bildungswärme wird in einem geschlossenen Calorimeter unter Veränderung der Versuchsbedingungen neu bestimmt. Das Resultat überschneidet sich mit dem von v. WARTENBERG-HANISCH gefundenen: als wahrscheinlichster Wert wird $+21·89 \pm 0·02$ kcal bei etwa 22° gefunden.

Ferner werden Lösungswärmen von Chlorwasserstoff in Wasser bei etwa 21° C zu sehr verdünnten Lösungen (bis zu 1 $HCl \cdot 9600\, H_2O$) bestimmt und guter Anschluss an die Messungen von WREWSKY und SAWARITZKY erhalten.

I. Die wichtigsten Daten aus der Thermochemie der Nichtmetalle sind jetzt recht genau bekannt, vielfach von mehreren Forschern nach verschiedenen Methoden in grossen Zeitabständen mit fast gleichem Ergebnis gemessen. Hierher gehören: die Bildungswärmen von Wasser, von Kohlendioxyd aus Graphit bzw. Diamant und aus Kohlenoxyd, die Oxydationswärme von Schwefel zu Dioxyd, Trioxyd und deren Lösungen in einem grossen Konzentrationsbereich. Auch die früher stark schwankenden Werte für die Verbrennungswärmen der einfachsten Kohlenwasserstoffe sind jetzt von F. D. ROSSINI im Bureau of Standards sicher gemessen worden[1]), nachdem derselbe Forscher früher für die Bildungswärme von Wasser, von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd die sichersten Werte geliefert hatte.

Um so auffälliger ist es, dass über die Bildungswärme von Chlorwasserstoff noch keine Einigung erzielt werden kann. Diese Wärmetönung ist die Basis für die gesamte Thermochemie der anderen Halogene, sie geht selbstverständlich in zahlreiche Reaktionen mit Chloriden ein und ebenso in viele Bestimmungen von C_v von Gasen bei hohen Temperaturen (Explosionsmethode; Messungen von NERNST, WOHL und Mitarbeitern).

---

[1]) Bur. Stand. J. Res. 12 (1934) 735.

Die gefährlichste Klippe bei der direkten Bestimmung der Bildungswärme von Chlorwasserstoff ist die Anwesenheit von Spuren Sauerstoff, die das Resultat in doppelter Weise erhöhen:

1. ist die Bildungswärme von flüssigem Wasser pro Grammatom Wasserstoff über $1^1/_2$mal so gross wie die Bildungswärme von Chlorwasserstoff,

2. löst das Wasser sehr grosse Mengen von Chlorwasserstoff unter beträchtlicher Wärmeentwicklung (rund 0·7 cal pro cm^3 Chlorwasserstoff). Es ist daher verständlich, dass die Werte der Bildungswärme von (HCl) im Laufe der Zeit, d. h. entsprechend den Fortschritten der präparativen Technik, abnehmen. Rechnet man die alten Werte mit modernen Atomgewichten und mit der parallel gemessenen Bildungswärme des Wassers als Eichreaktion auf 25° um, so fand

Abria	1842	$+23{\cdot}7_2$ kcal
Favre und Silbermann	1853	+ 23·59 ,,
Thomsen	1873	+ 21·98 ,,
Berthelot	1880	+ 22·0 ,,

Zu den letzten beiden Zahlen ist folgendes zu bemerken:

Thomsen gibt an, dass sein Chlor ganz sauerstofffrei gewesen sei, Berthelot gibt keinerlei Einzelheiten, weder die Versuchstemperatur, noch die Methodik, noch die Anzahl der Versuche und die Streuung der Einzelwerte. Die sehr gute Übereinstimmung der beiden letzten Werte führte lange zu dem Schluss, dass der Wert + 22·00 ganz sicher wäre. Da aber Berthelot meist höhere Werte findet als Thomsen, verliert die gute Übereinstimmung bei kritischer Betrachtung an Gewicht.

Bei thermochemischen Rechnungen des einen von uns mehrten sich die Fälle, wo direkt und indirekt bestimmte Bildungswärmen verschieden ausfielen, wenn bei der indirekten Bestimmung auf Grund des Hessschen Satzes die Bildungswärme von (HCl) in die Rechnung einging. Das war z. B. der Fall bei der Bildungswärme (HF), von Schwefelsäure aus (SO_2) und den Bildungswärmen von Zinkhalogeniden. Stets wurde die Differenz kleiner, wenn man für die Bildungswärme von (HCl) einen um $^1/_2$ bis 1% kleineren Wert einsetzte als die „klassische" Zahl 22·0. Eine Neubestimmung war also angezeigt.

Wir hatten mit Herrn v. Wartenberg verabredet, dass er den Wert direkt messen sollte, während wir versuchen wollten, Metall-

chloride im Calorimeter synthetisch herzustellen, sie dann zu lösen und die so gefundene Bildungswärme von MeX_n, aq mit der Lösungswärme des Metalls in Salzsäure zu kombinieren. Aber die Umsetzung der Metalle mit gasförmigem Chlor geht nicht gut, sei es, dass eine dünne Oxydhaut oder eine Schicht des festen Chlorides das Metall vor dem weiteren Angriff schützt. Nur die Bildungswärme von Silberchlorid konnten wir direkt messen[1]). Die Zahl fiel etwas höher aus, als man bisher annahm (+31·2 ± 0·1 kcal, während ROSSINI aus elektromotorischen Kräften (siehe unten) +30·30 ± 0·04 kcal ableitet). Die Zahl soll nochmals nachgeprüft werden, wobei zu hoffen ist, dass gehäckselte Silberwolle von Heraeus dem Chlor genügende Oberfläche bietet.

Inzwischen haben H. v. WARTENBERG und K. HANISCH ihre Werte für $^1/_2\,(H_2) + {}^1/_2\,(Cl_2) = (HCl)$ veröffentlicht[2]). Sie massen in einem elektrisch geeichten Strömungscalorimeter, in dem sie grosse Mengen von Chlor umsetzten und die umgesetzte Chlormenge (2 bis 7 g) wogen. Sie fanden bei 24° mit einer Unsicherheit von $^1/_2\,^0/_{00}$ +21·90 kcal.

Auffällig ist, dass bei merklichem Chlorüberschuss ein wenig grössere Zahlen gefunden wurden, als wenn kein oder ein geringer Chlorüberschuss vorhanden war. Das Gleiche gilt für die etwas später erschienene Arbeit von F. D. ROSSINI[3]), wo das Mittel der ersten Versuchsreihe mit merklichem Chlorüberschuss um $1\,^0/_{00}$ höher liegt als das Mittel der definitiven Versuchsreihe, bei der kein Chlorüberschuss vorhanden war. Ganz ähnliches haben wir gefunden. — ROSSINI setzt etwa die gleiche Menge Chlor um wie v. WARTENBERG-HANISCH und bestimmt die Menge des entstandenen (HCl) durch Absorption mittels „Ascarit" (festem $NaOH$ auf Asbest). ROSSINIS Endwert ist **22·063 ± 0·012** kcal bei 25°, also merklich höher als die Zahlen von THOMSEN, von v. WARTENBERG-HANISCH und höher als das Resultat unserer dritten vertrauenswürdigsten Versuchsreihe (siehe unten). Dass die elektrische Eichung, die Bestimmung der Temperaturerhöhung und die Reinheit des aus $[K_2PtCl_6]$ im Vakuum hergestellten Chlors über jeden Zweifel erhaben sind, braucht kaum hervorgehoben zu werden. Die Resultate der beiden deutschen, in der Ausführung ganz verschiedenen Versuchsreihen unterscheiden sich um etwa $1\,^0/_{00}$, während

[1]) Z. Elektrochem. **40** (1934) 89. [2]) v. WARTENBERG, H. und HANISCH, K., Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 463; (A) **164** (1933) 144. [3]) ROSSINI, F. D., Bur. Stand. J. Res. **9** (1923) 679.

Rossinis Wert um etwa 7 ‰ höher liegt. Vermutungsweise können folgende zwei Ursachen den Wert von Rossini erhöht haben:

1. Bei der Absorption von rund $^1/_7$ Mol (*HCl*) durch festes *NaOH* könnte das Absorptionsrohr so warm geworden sein, dass ein wenig des bei der Umsetzung entstandenen Wassers als Dampf fortging und daher durch eine zu kleine Anzahl Mole (*HCl*) dividiert wurde. Etwa 6 kcal müssen bei jeder Absorption entwickelt worden sein. Rossini prüfte nur auf vollständige Absorption von (*HCl*).

2. Das Chlor passierte zwischen dem Vorratsgefäss und dem Calorimeter einen Hahn und zwei Schliffe, die mit Phosphorsäure geschmiert waren. Wir haben durch besondere Versuche festgestellt, dass Chlor mit syrupöser Phosphorsäure Spuren Sauerstoff entwickelt. Während das ursprüngliche Chlor in Rossinis Versuchen sicher absolut rein war, besteht die Möglichkeit, dass es im Reaktionsgefäss ein wenig Sauerstoff enthielt und daher eine zu grosse Bildungswärme resultierte. Beides sind Vermutungen, die durch besondere Versuche nachgeprüft werden müssen.

Rossini stützt seinen hohen Wert durch thermodynamische Berechnungen, die dasselbe Resultat ergeben. In die Berechnungen geht die elektromotorische Kraft einer Kette mit (Cl_2) und wässeriger 1 norm. *HCl* ein[1]). Wenn auch die Hydrolyse des Chlors in einfach normaler Salzsäure weitgehend zurückgedrängt ist, halten wir den Wert der elektromotorischen Kraft der Kette für nicht so sicher, dass die thermodynamischen Folgerungen ein Beweis gegen die Richtigkeit der beiden identischen Resultate von v. Wartenberg-Hanisch und uns sind. Wir halten also zunächst das Mittel der beiden Versuchsreihen **+ 21·89 ± 0·02** kcal für richtig.

Experimenteller Teil.

Wir massen nicht wie v. Wartenberg-Hanisch und Rossini in einem Strömungscalorimeter, sondern in einem abgeschlossenen Gefäss und bestimmten in zwei Versuchsreihen die Menge der gebildeten Salzsäure durch genaue Titration; in beiden Fällen war ein kleiner Wasserstoffüberschuss vorhanden. Die erste Versuchsreihe war unsicher, weil das Chlor Hähne mit Vakuumhahnfett passierte: dabei kann eine Spur Salzsäure entstanden sein, so dass das Resultat (**21·81 ± 0·04** kcal) ein wenig zu niedrig ausgefallen ist, weil die in die

---

[1]) Gerke, R. H., J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 1684.

Rechnung eingesetzte Menge Salzsäure ein wenig grösser war als die im Calorimeter entstandene. In der dritten Versuchsreihe benutzten wir fettfreie BODENSTEIN-Ventile, so dass dieser Fehler fortfiel. Die zweite Versuchsreihe wurde so angestellt, dass wir das Wasserstoffvolumen massen und mit kleinem Chlorüberschuss arbeiteten, ohne die entstandene HCl-Menge zu bestimmen. Die Werte waren entsprechend dem, was bei den Versuchen von ROSSINI und v. WARTENBERG-HANISCH über den Einfluss eines Chlorüberschusses ausgeführt worden ist, merklich höher (22·02 ± 0·02 kcal) als die der beiden anderen Reihen.

Das Chlor wurde einer Bombe entnommen, verflüssigt und in einem ganz aus Glas zusammengeschmolzenen Apparat mehrfach fraktioniert[1]). Den Wasserstoff entnahmen wir in der ersten und zweiten Versuchsreihe einem KIPPschen Apparat, dessen Säure mit Wasserstoff durchgespült wurde. Das Gas wurde mit Platinasbest von Spuren Luft befreit und mit Pentoxyd getrocknet. Als der Wasserstoff nach Volumen gemessen wurde, war in zwei Fällen durch eine Undichtigkeit ein wenig Luft eingedrungen, was an der Bildung von Wassertröpfchen hinter dem Platinasbest zu sehen war; dem Wasserstoff war also ein wenig Stickstoff beigemischt, so dass das Volumen des Wasserstoffes zu hoch eingesetzt und das Resultat dementsprechend zu niedrig gefunden wurde (+ 21·7 kcal). In der definitiven dritten Versuchsreihe stellten wir uns den reinen Wasserstoff nach einer ganz anderen Methode dar, die sich ausgezeichnet bewährte und allen Kollegen auf das Wärmste empfohlen werden kann. Herr Dipl.-Phys. G. LIMMER, München, machte uns auf in Glas eingeschmolzene Palladiumcapillaren aufmerksam[2]), durch die er reinsten Wasserstoff dadurch in einen evakuierten Raum treten liess, dass er die Palladiumcapillare mit einer Wasserstoffflamme erhitzte. Da es zeitraubend war, auf diese Weise 300 cm³ Wasserstoff in das Calorimeter zu bringen, schoben wir über das Glasrohr einen Vorstoss mit Zu- und Ableitungsrohr für den Wasserstoff; durch beide Röhren gingen die Zuleitungsdrähte zu einem elektrischen Mikroofen, der über das freie Ende der Palladiumcapillare geschoben wurde (siehe Fig. 1). Die Einschmelzstelle wurde durch Glimmerblätter gegen

[1]) Bei der Absorption von 3 bis 6 g Chlor in einer gewogenen Menge 33%iger Kalilauge blieb ein nicht absorbierter Gasrest von 0·07‰ des angewandten Chlors. Das Chlor war also genügend rein. [2]) Bezugsquelle: R. Burger & Co., Berlin-Pankow, Wilh. Kuhrstrasse 3.

zu starke Erwärmung geschützt[1]). Blindversuche ergaben, dass keine Spur Gas durch die Capillare diffundierte, wenn nur Luft in dem Vorstoss vorhanden war (Messung mit einem MAC LEOD-Manometer). Die Füllung des vollkommen evakuierten Calorimeters mit Wasserstoff auf etwa $^1/_2$ Atm. benötigte etwa $2^1/_2$ Stunden.

Die Titration der entstandenen Salzsäure geschah in folgender Weise: an dem Schliff des Calorimeters (siehe Fig. 2) wurde eine grosse, 5 Liter fassende Standflasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel und einem Trichterrohr angesetzt. In die Flasche wurde 0·1 norm. Kalilauge pipettiert, die zur Absorption der Salzsäure beinahe ausreichte. Die Flasche wurde evakuiert und dadurch die Hauptmenge des Wasserstoff–Chlorwasserstoff-Gemisches aus dem Calorimeter herübergesaugt, der Rest mit einem indifferenten Gas übergespült.

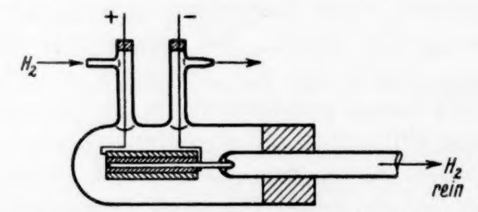


Fig. 1. Herstellung von reinstem Wasserstoff (Diffusion durch glühende Palladiumkapillare in ein Hochvakuum).

Nach gutem Schütteln wurde die schwachsaure Lösung mit $^1/_{10}$ norm. Kalilauge titriert (Gewichtsbürette!) und das so lange wiederholt, bis keine Absorption von Chlorwasserstoff mehr auftrat. Ein Blindversuch mit einer gewogenen Menge (*HCl*) ergab bei gleicher Behandlung eine Differenz von knapp $^1/_2\,^0/_{00}$. Die Titerstellung der Natronlauge geschah mit geschmolzener Benzoesäure vom Bureau of Standards und ist ebenfalls auf weniger als $^1/_2\,^0/_{00}$ sicher. Freies Chlor war selbst bei kurzem Zünden niemals nachzuweisen.

Die Einrichtung des Calorimeters nebst Zubehör geht aus der Fig. 2 hervor (Hindurchpressen von temperierter Luft durch den Raum zwischen Calorimeter und Wassermantel; Eichung mit Hilfe eines auf das Calorimeter aufgeklebten Konstantandrahtes; Messung der Temperaturerhöhung mit Hilfe eines sehr guten, genau durchkalibrierten BECKMANN-Thermometers). Um den Wasserwert niedrig

[1]) Eine ähnliche Versuchsanordnung mit Platin an der Einschmelzstelle benutzt Herr BODENSTEIN schon seit Jahren, um reinen Wasserstoff darzustellen (briefliche Mitteilung).

zu halten, wurde als Calorimeterflüssigkeit Petroleum benutzt. Bei den ersten Versuchsreihen nahm der Wasserwert mit der Zeit schwach ab, weil ein wenig Petroleum verdunstete oder überkroch. Der Wasserwert zu jedem Versuch konnte indessen mit genügender Genauigkeit zeitlich interpoliert werden.

Vor und nach jedem Versuch wurde in der üblichen Weise geeicht [Messung von e mit WOLFFschem Präzisionsrheostat gegen ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes WESTON-Element, Stromschluss 5 Minuten, Temperaturerhöhung etwa wie bei den Hauptversuchen; der Widerstand (rund 14 Ohm, auf 0·003 Ohm sicher)

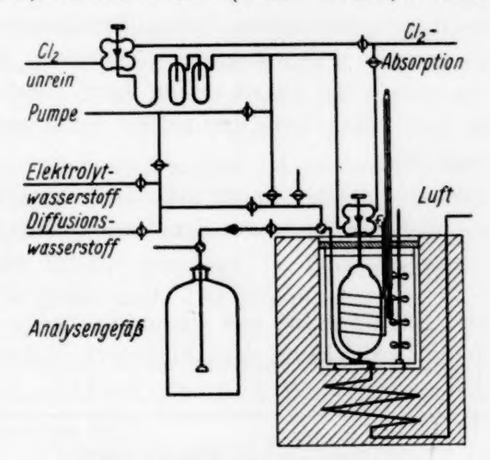


Fig. 2. Apparatur für Versuchsreihe 3.

wurde vor jeder Versuchsreihe kontrolliert]. (Wasserwert $= e^2 \cdot t/w \cdot 4{\cdot}184 \cdot \Delta T$.) Bei der dritten Versuchsreihe war der Wasserwert konstant, falls nicht aus irgendeinem Grunde umgebaut werden musste, und auf $^1/_2$ bis 1 $^0/_{00}$ sicher.

Die Zündungswärme wurde in Vorversuchen bestimmt: Spannung und Stromstärke des Primärstromkreises wurden ein für allemal konstant gehalten und in Abständen mehrere Minuten gezündet. So ergab sich, dass pro Sekunde 0·90 cal entwickelt wurden; bei den Hauptversuchen brauchte nur die Zeitdauer der Zündung bestimmt zu werden. Da die Zündungswärme nur 2 bis 5 $^0/_{00}$ der Gesamtwärme ausmacht, fällt die auf wenige Prozent zu schätzende Unsicherheit im Betrage der Zündungswärme vollständig in die Versuchsfehler.

Unserem Calorimeter haftete ein kleiner prinzipieller Fehler an: um das BODENSTEIN-Ventil, das über dem Calorimeterdeckel angebracht

war, bedienen zu können, ragte ein Stück der engen Zuführungscapillare über den Flüssigkeitsspiegel heraus. Das Volumen dieses herausragenden Stückes betrug etwa 1 ‰ des Gesamtvolumens, d. h. 0·55 cm³ Die Umsetzung der Gase war, wie besondere Versuche ergaben, stets bis zum BODENSTEIN-Ventil vollständig. Durch Anlegen von Thermoelementen an das herausragende Stück überzeugten wir uns davon, dass die dort entwickelte Wärme nicht in das Calorimeter abgeleitet wurde. Es wurde also von der insgesamt umgesetzten Menge der Bruchteil, der dem herausragenden Stück entsprach, abgezogen.

Um jede Spur Wasserdampf aus dem Calorimeter zu entfernen, wurde der Apparat mit einer guten Quecksilberdampfpumpe bis auf etwa 0·002 mm evakuiert und 1 Tag stehen gelassen. Die Apparatur war vollkommen dicht, der Druck 1 Tag lang konstant. Alsdann wurde unter elektrischer Beheizung dreimal mit vollkommen trockenem Wasserstoff ausgespült.

In den folgenden Tabellen findet man die wichtigsten Angaben, nach denen man sich ein Bild von der Genauigkeit der Resultate machen kann.

Versuchsreihe I. Wasserstoff aus einem KIPPschen Apparat, gefettete Hähne in der Chlorleitung (HCl-Bildung!). Wasserwert zeitlich interpoliert. HCl titriert. $t = 21°$.

Wasserwert	$\Delta T°$	cal	Korrektur für Zündung cal	Mole (HCl)	kcal pro Mol	Mittel
806·8	+ 0·5175	417·5	1·3	0·01913	+ 21·76	+ 21·82 ± 0·05 kcal Minimalwert
803·0	+ 0·5870	471·4	1·2	0·02147	+ 21·90	
794·1	+ 0·5715	453·8	1·3	0·02077	+ 21·79	

Versuchsreihe II. Wasserstoff aus einem KIPPschen Apparat; Volumen, Druck und Temperatur gemessen. Chlorüberschuss. $t = 21°$.

Wasserwert	$\Delta T°$	cal	Korrektur für Zündung cal	Mole (HCl)	kcal pro Mol	Mittel
[865·7	+ 0·5525	478·3	2·7	0·02168	+ 21·68]	Der Wasserstoff enthielt Stickstoff
[865·9	+ 0·5505	476·7	1·5	0·02180	+ 21·80]	
865·5	+ 0·5700	493·4	1·0	0·02236	+ 22·02	+ 22·02 ± 0·01 kcal Maximalwert
864·6	+ 0·5045	437·2	1·3	0·01978	+ 22·04	
863·6	+ 0·5640	487·1	1·2	0·02210	+ 21·99	

Versuchsreihe III. Wasserstoff durch *Pd* diffundiert; BODENSTEIN-Ventile in der Chlorleitung. *HCl* titriert. $t = 21°$.

Wasser-wert	$\Delta T°$	cal	Korrektur für Zündung cal	Mole (*HCl*)	kcal pro Mol	Mittel
[824·0	+ 0·5995	494·0	2·1	$0·02245_5$	+ 21·95	Nicht ganz evakuiert]
824·0	+ 0·5665	466·8	0·9	$0·02130_5$	+ 21·87	+ 21·87 ± 0·01 kcal bei 21°
824·0	+ 0·6305	519·5	0·7	$0·02376_5$	+ 21·83	
818·1	+ 0·6100	499·0	1·2	$0·02274_5$	+ 21·89	
818·1	+ 0·6055	495·4	1·1	$0·02260_0$	+ 21·87	

Nur der dritten Versuchsreihe legen wir entscheidendes Gewicht bei, da die Fehlerquellen der ersten beiden Versuchsreihen vermieden waren. Die tatsächliche Unsicherheit des Resultates wird 1 ‰ betragen. Das Mittel sämtlicher Versuche ist von dem Mittel der letzten Versuchsreihe kaum verschieden. Auch wenn man die durch bestimmte, bekannte Fehlerquellen gefälschten Werte nicht fortlässt, ändert sich das Resultat kaum. Wir halten daher die Zahl **+ 21·87 ± 0·02** kcal bei 21° für gesichert. v. WARTENBERG-HANISCH fanden bei 24° **+ 21·90 ± 0·01** kcal. Der Temperaturkoeffizient der Bildungswärme ist + 0·00038 cal/Grad, so dass der Temperaturunterschied zwischen den beiden Messungsreihen nichts ausmacht. Die beiden Werte überschneiden sich mit ihren Fehlergrenzen. Wir halten daher bis auf weiteres die Zahl

+ 21·89 ± 0·02 kcal bei 22°

für den wahrscheinlichsten Wert der Bildungswärme von Chlorwasserstoff aus den Elementen.

II. Die Lösungswärme von Chlorwasserstoff in Wasser ist seit THOMSEN neuerdings von WREWSKY und SAWARITZKY neu gemessen worden[1]). Die russischen Forscher massen zwischen 3·6° und 62·3°; bei 21·5° hatte ihre verdünnteste Lösung die Zusammensetzung $HCl \cdot 299\, H_2O$, d. h. etwa der verdünntesten von THOMSEN untersuchten Lösung entsprechend. Es war wünschenswert, die Lösungswärme bis zu grösseren Verdünnungen zu verfolgen. Unsere Versuchstemperatur betrug 21°.

Das Gas wurde in einem KIPPschen Apparat aus reinstem Ammoniumchlorid und reinster konzentrierter Schwefelsäure hergestellt, mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet und in einem langen

[1]) WREWSKY und SAWARITZKY, Z. physik. Chem. **112** (1924) 93.

Glasrohr auf die Versuchstemperatur gebracht. Das Gas trat durch eine Kapillare in das Calorimeter ein; um das Zurücksteigen zu verhindern, wurde in die Kapillare zum Schluss mittels eines Dreiweghahns ein wenig Luft gepresst. Die entstehenden Lösungen wurden mit $^1/_{10}$ norm. Kalilauge titriert. Die Titerstellung und Titration (Gewichtsbürette) war so genau, dass die einzige Fehlerquelle in der Temperaturmessung lag.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Wasserwert	Temp.-Erhöhung in Grad	kcal/Mol	Mole HCl in 1000 g Wasser $= m$	$m^{1/2}$	Mole Wasser pro Mol $HCl = N$
295·3 ± 0·3	1·5305	+ 17·64	0·09490	0·3081	584·9
295·3 ± 0·3	1·3490	+ 17·67	0·08350	0·2890	664·7
295·3 ± 0·3	1·0220	+ 17·71	0·06313	0·2513	879·3
295·3 ± 0·3	0·8120	+ 17·80	0·04990	0·2234	1112
295·3 ± 0·3	0·5465	+ 17·74	0·03369	0·03369	1647
1820·9 ± 1·2	0·2695	+ 17·73	0·01628	0·1276	3409
295·3 ± 0·3	0·2635	+ 17·69	0·01626	0·1275	3420
1820·9 ± 1·2	0·1995	+ 17·71	0·01206	0·1098	4600
1820·9 ± 1·2	0·0950	+ 17·66	0·00576	0·0240	9631

Trägt man die Lösungswärmen als Funktion von $m^{1/2}$ auf, so ergibt sich, dass unsere Werte eine innerhalb der Versuchsfehler lineare Fortsetzung der bei fast der gleichen Temperatur von den russischen Forschern erhaltenen sind, während Thomsens, bei 18° bestimmte Werte merklich tiefer liegen. Die Formel

$$Q = (17{\cdot}77_7 - 0{\cdot}4515 \cdot m^{1/2})\ \text{kcal}$$

gibt die Lösungswärmen zwischen $m = 0{\cdot}006$ und $1{\cdot}0$ gut wieder. Die mittlere Abweichung übersteigt kaum die thermometrischen Versuchsfehler. Rossini berechnet für 25° C die Lösungswärme bei unendlicher Verdünnung durch lineare Extrapolation der russischen Werte zu 17·88 kcal, also um 0·10 kcal höher als wir. Da die Lösungswärme mit steigender Temperatur ansteigt, gehen die Zahlen befriedigend

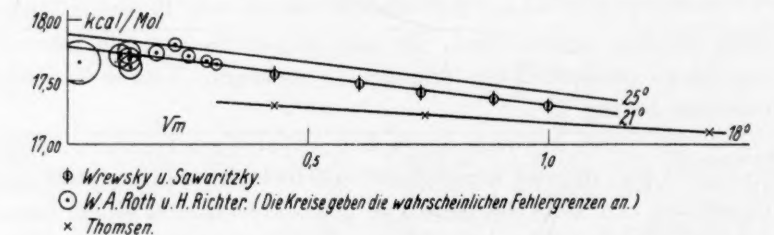


Fig. 3. Lösungswärme von (HCl) in Wasser zu m-molarer Lösung (Q-$\sqrt{m}$).

zusammen, ROSSINI scheint indessen etwas zu hoch zu extrapolieren. Ob die genannte lineare Kurve der Weisheit letzter Schluss ist, oder ob an ihre Stelle eine Kurve mit schwachem Maximum zu treten hat, müssen weitere Versuche mit Thermoelementen statt BECKMANN-Thermometer entscheiden. Fig. 3 stellt die Daten von THOMSEN, WREWSKY-SAWARITZKY, von uns und die Annahme von ROSSINI dar.

Zusammenfassung.

Die Bildungswärme von Chlorwasserstoff aus den Elementen wird bei 21° in einem geschlossenen Calorimeter neu bestimmt. Bei vollkommenem Ausschluss von Sauerstoff und analytischer Bestimmung des gebildeten Chlorwasserstoffes ergibt sich die Bildungswärme von **21·87 ± 0·02** kcal, in guter Übereinstimmung mit v. WARTENBERG-HANISCH, aber um 7 $^0/_{00}$ kleiner, als sie ROSSINI im Bureau of Standards gefunden hat. Nach einer Diskussion der vorliegenden Zahlen halten wir bis auf weiteres

$$+ 21{\cdot}89 \pm 0{\cdot}02 \text{ kcal bei } 22^\circ \text{ C}$$

für den sichersten Wert.

Bei Anwesenheit eines Überschusses von Chlor, fallen die Werte stets etwas höher aus.

Im Anschluss wird die Lösungswärme von (HCl) in Wasser bis zu sehr grossen Verdünnungen bei 21° gemessen; die neuen Zahlen und die älteren von WREWSKY und SAWARITZKY (1924) lassen sich von 0·006–1·0 mol. befriedigend durch die Gleichung darstellen:

$$Q = (17{\cdot}78 - 0{\cdot}4514 \cdot m^{1/2}) \text{ kcal.}$$

Braunschweig, Technische Hochschule, Physik.-chem. Institut.

12. Juli 1934.

Dampfdruckmessungen wässeriger Lösungen der Alkalihalogenide.

Von

Axel Lannung.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule, Kopenhagen.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 34.)

Der Dampfdruck der Lösungen aller Alkalihalogenide (ausser Lithium- und Natriumfluorid, die schwerlöslich sind) wurde bei 18° C im Konzentrationsgebiet von etwa 1 mol. bis gesättigter Lösung mittels eines Hitzdrahtmanometers nach M. Knudsen[1]) gemessen. Ausserdem wurden die Wasserdampfdrucke der Hydrate dieser Salze gemessen.

Um die Aktivitätsverhältnisse wässeriger Lösungen von Salzen zu studieren, sind bei hohen Konzentrationen Dampfdruckmessungen weit wertvoller als die sonst meist benutzten Gefrierpunkterniedrigungs- oder Siedepunkt-Erhöhungsmessungen. Da systematische Untersuchungen dieser Art über die Alkalihalogenide nicht vorliegen und solche bedeutungsvoll erscheinen, sollen die Resultate einiger solcher Untersuchungen im folgenden beschrieben werden.

Die Messanordnung.

Obwohl die Physiker schon längst das Hitzdrahtmanometer für Messungen kleinerer Luftdrucke vorgeschlagen und verwendet haben, ist dieses Instrument nur vereinzelt zur Messung von Wasserdampftensionen benutzt worden[2]).

Auf Vorschlag von Prof. Dr. N. Bjerrum wurden Versuche, das Hitzdrahtmanometer für Dampfdruckmessungen wässeriger Lösungen der Alkalihalogenide zu gebrauchen, im hiesigen Laboratorium mit sehr gutem Erfolg ausgeführt. Das Hitzdrahtmanometer wurde nach Angaben von M. Knudsen[3]) hergestellt und soll hier kurz beschrieben werden. Das Prinzip dieses Instrumentes ist bekanntlich, dass die Wärmeabgabe eines elektrisch geheizten Drahtes vom Druck des ihn

[1]) Knudsen, M., Medd. Danske Selsk. 7, Nr. 15 (1927). [2]) Weber, S., Overs. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. Nr. 6 (1915). [3]) Knudsen, M., loc. cit.

umgebenden Gases abhängig ist. Wenn der Widerstand und damit die Temperatur des Drahtes konstant gehalten wird, so ist die dazu notwendige Stromstärke ein Mass für den Gasdruck bzw. Wasserdampfdruck. Als Hitzdraht wurde ein 4 μ dicker, etwa 4 cm langer

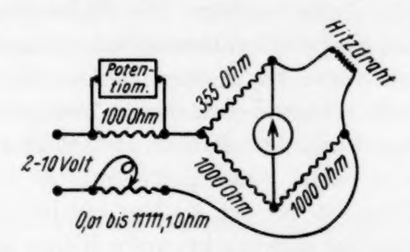


Fig. 1. Das elektrische Schaltungsschema.

Wollaston-Draht benutzt. Das elektrische Schaltungschema zeigt Fig. 1. Wie man sieht, ist der Hitzdraht als der eine Zweig einer Wheatstoneschen Brücke eingesetzt. Durch Regulierung des Vorwiderstandes — in sechs Dekaden regulierbar von 0·01 bis 11111·1 Ohm

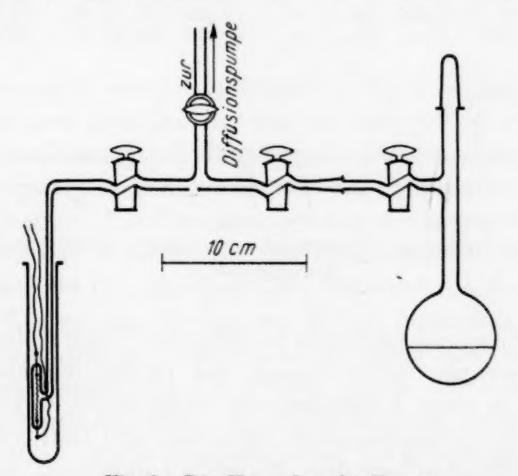


Fig. 2. Die Versuchsaufstellung.

— wird die Stromstärke so eingestellt, dass das Galvanometer keinen Ausschlag mehr gibt. Ein im Galvanometerkreis eingesetzter und unentbehrlicher regulierbarer Vorschaltwiderstand bis 10^5 Ohm nebst Schlüssel ist nicht gezeichnet worden. Die Stromstärke misst man potentiometrisch über 100 Ohm mittels eines Potentiometers, das eine Ablesegenauigkeit von 0·01 mVolt leistet; 0·01 mVolt entsprechen im

ungünstigsten Falle — bei höheren Drucken — 0·001 mm *Hg*. Als Stromquelle wurden grosse Akkumulatoren (162 Amperestunden) benutzt, die, um die Spannung möglichst konstant zu halten, unter so grosser Strombelastung — 0·1 A — stehen, dass Änderungen in der Messschaltung keine Rolle spielen. Die Widerstände bestehen aus Manganin und sind in Paraffinölthermostaten angebracht. Die Versuchsaufstellung geht aus Fig. 2 hervor. Das Hitzdrahtmanometer befindet sich in einem Thermostat, dessen Temperatur konstant auf 25 ± 0·002° gehalten wird. Die Kolben mit Wasser oder wässerigen Lösungen werden in einem anderen Thermostat bei 18 ± 0·003° gehalten. Aus der Figur ist nur ein Kolben ersichtlich, in Wirklichkeit sind vier solcher parallel angebracht, unter diesen stets einer, der für die Kontrollmessungen mit luftfreiem Wasser beschickt ist.

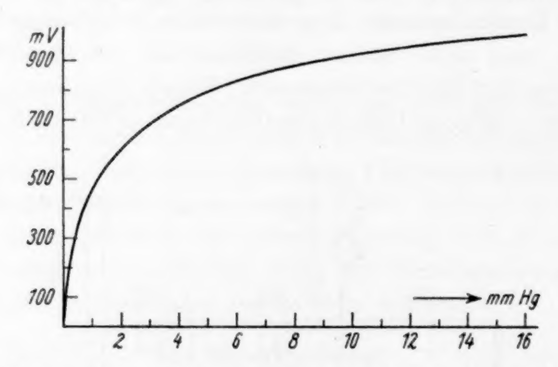


Fig. 3. Kalibrierungskurve. Zusammenhang zwischen Potentiometerwerte *s* und Dampfdruck *p*.

Die Kalibrierung geschieht in folgender Weise. Man füllt einen Kolben mit ausgekochtem Wasser und pumpt ihn nach Gefrieren des Wassers in einer Kältemischung mehrmals mit der Diffusionspumpe aus. Nach wiederholtem Schmelzen und Gefrieren gelingt es, die ganze Luftmenge aus dem Wasser zu entfernen, vorausgesetzt, dass das Wasservolumen verhältnismässig klein ist, und nicht mehr als ein Zehntel des Apparatevolumens ausmacht. Die Normalschliffe der Kolben ermöglichen ein hinreichendes Schütteln der Flüssigkeit. Der Kolben wird darauf in Kältemischungen bei den Temperaturen −77°, −36·1°, −21·09°, −15·32°, −10·53°, −7·73°, −3·92°, −2·17° und im Thermostat bei 0·00° und etwa 3°, 4°, 5° usw. bis 19° gehalten und die entsprechenden Potentiometerwerte abgelesen. Aus Fig. 3

geht der Zusammenhang zwischen den abgelesenen Potentiometerwerten s und dem Dampfdruck p hervor. Eine solche Kalibrierung ist aber nicht ohne oft vorgenommene Kontrollmessungen zu gebrauchen, da bei Erschütterungen gröberer Art die Lage des WOLLASTON-Drahtes etwas verschoben werden kann[1]). Es sind daher Kontrollmessungen — z. B. mit Wasser bei 18° und bei 0° — öfters vorzunehmen. Die Grösse der kleinen Variationen solcher Kontrollmessungen bei 18° gehen aus Tabelle 1 hervor. Die Korrektionen K der abgelesenen s-Werte wurden nach folgender Formel berechnet:

$$K = s^a \cdot b,$$

in welcher a und b aus Kontrollmessungen bei zwei Temperaturen bestimmt wurden.

Tabelle 1. Einige Kontrollmessungen des Hitzdrahtmanometers. Potentiometer-Ablesungen (s-Werte) mit Wasserdampf bei 18°.

Datum	s mVolt	Datum	s mVolt	Datum	s mVolt	Datum	s mVolt
25. 10. 32	988·12	31. 10. 32	988·21	13. 12. 32	988·40	11. 1. 33	988·60
26. 10. 32	988·22	2. 11. 32	988·21	21. 12. 32	988·50	20. 1. 33	988·60
27. 10. 32	988·21	25. 11. 32	988·15	28. 12. 32	988·44	24. 1. 33	988·65
29. 10. 32	988·20	5. 12. 32	988·12	5. 1. 33	988·57	27. 1. 33	988·65

Die Messungen wurden in folgender Weise vorgenommen. Der Kolben wurde sowohl evakuiert, wie mit Luft gefüllt und mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt gewogen. Die Lösung wurde mittels eines Kapillartrichters eingegossen, so dass die Lösung nicht in den Kolbenhals kommt. Die Zusammensetzung der eingegossenen Lösung nach Gewicht war bekannt und die Zusammensetzung der Lösung im Kolben liess sich nun ohne jeglichen Luftzutritt nach jeder Messung durch eine Wägung der Kolben mit Inhalt feststellen. Durch fortgesetztes Auspumpen und Druckmessung erhält man den Zusammenhang zwischen Konzentration und Dampfdruck. Die Messungen lassen sich leicht wiederholen durch Eindestillieren von luftfreiem Wasser. Für die Versuche wurde meistens etwa 0·7 g Salz in 15 g Wasser benutzt, da bei diesen Mengen die Konzentrationen genügend genau durch Wägung der Kolben zu bestimmen sind. Um Fehlern, die durch verschiedene Luftdichte entstehen könnten, zu entgehen, wurde stets ein zugeschmolzener Kolben gleichen Volumens als Tara verwendet. Die Reinheit der benutzten Salze geht aus einer früheren

[1]) Beim Bau der Apparatur ist der Hitzdraht möglichst erschütterungsfrei anzubringen.

Arbeit[1]) hervor. Wir sind der Meinung, dass die Hauptfehlerquelle statischer Dampfdruckmessungen — der Luftgehalt der Lösungen — durch die beschriebene Methodik eliminiert worden ist. Die absolute Genauigkeit der Messungen hängt von den bei der Kalibrierung angenommenen Wasserdampfdrucken bei verschiedenen Temperaturen ab; diese Werte sind dem LANDOLT-BÖRNSTEIN (5. Aufl. S. 1314) entnommen und sind zweifellos sehr genau.

Die Versuchsresultate.

In den Tabellen 2 bis 19 ist in der ersten Kolonne das Verhältnis zwischen der Zahl der Wassermolekeln und der der Salzionen im Kolben Mol H_2O pro Ion, in der zweiten die Konzentration der Lösung in Mol Salz auf 1000 g Wasser, und in der dritten der Dampfdruck p in mm Hg angegeben. Die Daten für Natriumbromid, Natriumjodid und Kaliumfluorid sind mittels eines einfachen Quecksilbermanometers bestimmt worden; die Versuchsgenauigkeit bei diesen Messungen entspricht nur etwa $\pm 0·05$ mm Hg. Die Lösungen von Lithium- und Natriumfluorid sind wegen der verhältnismässig geringen Löslichkeit nicht untersucht worden. In verschiedenen Fällen sind übersättigte Lösungen gemessen worden, so z. B. bei Kaliumfluorid, wo die Löslichkeit des wasserfreien Salzes bestimmt wurde, bevor das Dihydrat nach Impfung auskristallisierte. Diese Messung, die leider mit der einfachen Apparatur vorgenommen wurde, ist von besonderen theoretischem Interesse, weil sie die Berechnung der Aktivität des wasserfreien Salzes auf zwei Wegen gestattet.

Tabelle 2. *LiCl*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
38·28	0·725	15·10
35·53	0·781	15·08
33·73	0·823	15·04
26·16	1·061	14·89
20·29	1·368	14·70
16·83	1·649	14·51
14·40	1·927	14·32
10·65	2·606	13·80
8·18	3·394	13·14
7·12	3·898	12·67
5·64	4·921	11·65
4·70	5·905	10·60
3·87	7·17	9·21
3·32	8·36	7·93
2·89	9·60	6·69
2·60	10·67	5·69
2·36	11·76	4·87
2·08	13·34	3·83
1·78	15·59	2·78
1·61	17·24	2·24
1·41	19·68	1·68[1])
1·408		1·71[2])
1·385		1·71[2])
1·036		1·70[2])
0·468		$0·27_5$[3])
0·401		$0·27_5$[3])

[1]) Übersättigte Lösung. [2]) Gesättigte Lösung ($LiCl, H_2O$). [3]) $LiCl, H_2O + LiCl$.

[1]) LANNUNG, AXEL, Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 255.

Tabelle 3. *LiBr*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
35·97	0·772	15·03
33·68	0·824	15·00
30·69	0·904	14·93
27·02	1·027	14·90
24·08	1·153	14·76
19·93	1·393	14·69
15·75	1·762	14·33
11·38	2·439	13·83
8·24	3·368	13·03
7·01	3·959	12·29
5·21	5·327	10·92
4·12	6·74	9·21
3·25	8·54	6·99
3·11	8·92	6·64
2·76	10·06	5·36
2·59	10·72	4·72
2·52	11·01	4·16
2·22	12·50	3·18
2·14	12·97	2·65
1·98	14·02	2·25
1·92	14·46	1·86
1·84	15·08	1·75
1·76	15·77	1·42
1·67	16·62	1·29
1·60	17·35	1·03[1]
1·53	18·14	0·97[1]
1·47	18·88	0·79[1]
1·46	19·01	0·78[1]
1·35	20·56	0·67[1]
1·34	20·71	0·58[1]
1·34		1·10$_2$[2]
1·49		1·10$_5$[2]
1·44		1·11[2]
1·31		1·09$_4$[2]
0·91		0·41$_3$[3]
0·73		0·41$_6$[3]
0·59		0·41$_6$[3]
0·506		0·41$_3$[3]
0·493		0·006$_4$[4]
0·391		0·006$_0$[4]
0·265		0·006$_0$[4]
0·126		0·006$_0$[4]

[1]) Übersättigte Lösung.
[2]) Gesättigte Lösung ($LiBr, 2\,H_2O$).
[3]) $LiBr, 2\,H_2O + LiBr, H_2O$.
[4]) $LiBr, H_2O + LiBr$.

Tabelle 4. *LiJ*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
38·92	0·713	15·11
24·99	1·111	14·83
16·93	1·639	14·43
6·407	4·332	11·80
6·379	4·351	11·71
4·801	5·781	9·98
3·779	7·34	7·95
3·148	8·82	6·12
3·138	8·84	5·98
2·820	9·84	4·91
2·670	10·39	4·88
2·413	11·50	3·19
2·296		2·91[1]
2·203		2·91[1]
1·903		2·90[1]
1·686		2·89[1]
1·426		0·13$_8$[2]
1·235		0·13$_8$[2]
0·887		0·008$_9$[3]
0·865		0·008$_9$[3]
0·388		0·0001$_6$[4]
0·276		0·0001$_6$[4]
0·070		0·0001$_6$[4]

[1]) Gesättigte Lösung ($LiJ, 3\,H_2O$).
[2]) $LiJ, 3\,H_2O + LiJ, 2\,H_2O$.
[3]) $LiJ, 2\,H_2O + LiJ, H_2O$.
[4]) $LiJ, H_2O + LiJ$.

Tabelle 5. *NaCl*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
43·85	0·633	15·17
43·31	0·641	15·14
38·09	0·729	15·13
27·19	1·021	15·01
14·75	1·882	14·52
13·81	2·010	14·44
12·89	2·153	14·32
12·47	2·226	14·30
10·43	2·661	14·05
9·508	2·919	13·95
7·969	3·483	13·52
7·042	3·941	13·23
5·255	5·281	12·28
5·105	5·437	12·18
4·658		11·72[1]
4·196		11·72[1]
2·020		11·71[1]
1·727		11·70[1]
0·348		11·70[1]
0·247		11·69[1]

[1]) Gesättigte Lösung ($NaCl$).

Tabelle 6. *NaBr*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
14·62	1·898	14·6$_5$
13·96	1·988	14·4
10·66	2·603	14·0
9·480	2·928	13·8
7·956	3·488	13·3
6·381	4·349	12·7
5·134	5·406	11·9
4·103	6·76	10·9
3·172	8·75	9·2[1])
2·814		9·3[2])
2·756		9·3$_5$[2])
2·604		9·3$_5$[2])
2·15		9·3$_5$[2])
1·45		9·3$_5$[2])
0·768		5·1$_5$[3])
0·708		5·1$_5$[3])
0·325		5·1$_5$[3])

Messungen mittels Quecksilbermanometers.
Messgenauigkeit ±0·05 mm *Hg*.

[1]) Übersättigte Lösung.
[2]) Gesättigte Lösung ($NaBr, 2H_2O$).
[3]) $NaBr, 2H_2O + NaBr$.

Tabelle 7. *NaJ*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
12·75	2·177	14·2
11·45	2·424	14·0
9·67	2·870	13·7
7·97	3·482	13·2
6·38	4·350	12·5
5·385	5·154	11·9
3·122	8·89	8·5
2·663	10·42	7·1
1·966		6·1[1])
1·668		6·1[1])
1·415		6·1[1])
0·800		1·6[2])

Messungen mittels Quecksilbermanometers.
Messgenauigkeit ±0·05 mm *Hg*.

[1]) Gesättigte Lösung ($NaJ, 2H_2O$).
[2]) $NaJ, 2H_2O + NaJ$.

Tabelle 8. *KF*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
25·80	1·076	14·7$_5$
18·55	1·496	14·5
15·59	1·780	14·3
9·89	2·806	13·9
5·457	5·086	12·0
4·540	6·11	11·1
4·020	6·90	10·3
3·331	8·33	9·3
3·013	9·21	8·7
2·534	10·95	7·0
1·981	14·01	4·8[1])
1·626	17·07	4·0[1])
1·354	20·50	3·0[1])
1·296		2·8[2])
1·217		2·8[2])
1·119		2·8[2])
0·867		2·8[2])
1·398		5·2[3])
1·195		5·2[3])
1·07		5·2[3])
0·885		2·1[4])
0·03		2·1[4])

Messungen mittels Quecksilbermanometers.
Messgenauigkeit ±0·05 mm *Hg*.

[1]) Übersättigte Lösung.
[2]) Lösung mit *KF* gesättigt.
[3]) Lösung mit $KF, 2H_2O$ gesättigt.
[4]) $KF, 2H_2O + KF$.

Tabelle 9. *KCl*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
82·12	0·3380	15·31
68·46	0·4054	15·27
52·46	0·5290	15·22
31·77	0·874	15·05
27·68	1·003	15·00
18·16	1·528	14·74
15·76	1·761	14·65
9·990	2·778	14·12
9·145	3·035	13·98
6·395	4·340	13·30
5·464		13·21[1])
4·413		13·20[1])
2·312		13·21[1])
0·617		13·20[1])

[1]) Gesättigte Lösung (*KCl*).

Tabelle 10. *KBr*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
69·79	0·3977	15·27
50·64	0·5481	15·20
26·39	1·052	14·97
24·69	1·124	14·93
22·30	1·245	14·87
18·79	1·477	14·77
16·50	1·682	14·67
15·39	1·803	14·60
10·41	2·666	14·17
8·439	3·289	13·84
6·914	4·014	13·47
6·009	4·619	13·11
5·506	5·041	12·89
5·133		12·71[1]
4·329		12·71[1]
3·419		12·71[1]
2·652		12·70[1]

[1]) Gesättigte Lösung (*KBr*).

Tabelle 11. *KJ*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
105·3	0·2636	15·35
101·9	0·2724	15·34
96·13	0·2887	15·33
83·60	0·3320	15·32
79·12	0·3508	15·32
65·19	0·4257	15·28
57·61	0·4817	15·24
49·69	0·5585	15·20
41·64	0·6665	15·15
36·18	0·767	15·09
26·51	1·047	14·97
24·55	1·130	14·92
22·00	1·262	14·85
18·93	1·466	14·74
16·48	1·684	14·63
14·27	1·945	14·50
8·397	3·305	13·78
4·932	5·627	12·50
2·512		10·90[1]
1·794		10·89[1]
1·368		10·90[1]
0·600		10·87[1]

[1]) Gesättigte Lösung (*KJ*).

Tabelle 12. *RbF*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
66·46	0·4176	15·15
36·07	0·769	15·10
21·42	1·296	14·80
16·60	1·672	14·59
10·71	2·591	14·03
5·725	4·847	12·41
2·822	9·83	8·27
2·150	12·91	6·09
1·511	18·37	3·46
1·220	22·75	2·24
1·030	26·95	1·53
0·8581	32·34	0·93[1]
0·887		1·22[2]
0·8390		1·22[2]
0·8104		1·22[2]
0·7866		1·22[2]
0·7150		1·22[2]
0·534		1·22[2]
0·434		0·11[3]
0·114		0·11[3]
0·009		0·11[3]

[1]) Übersättigte Lösung.
[2]) Gesättigte Lösung (*RbF*, H_2O).
[3]) *RbF*, H_2O + *RbF*.

Tabelle 13. *RbCl*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
71·17	0·3900	15·29
67·44	0·4115	15·27
44·82	0·6192	15·17
39·76	0·6980	15·14
34·89	0·795	15·09
31·99	0·867	15·07
28·74	0·966	15·03
25·28	1·098	14·97
23·80	1·166	14·92
21·55	1·288	14·86
16·16	1·717	14·67
14·00	1·982	14·54
8·810	3·150	13·99
6·439	4·310	13·41
4·496	6·173	12·49
3·293		11·86[1]
1·471		11·86[1]
1·295		11·86[1]
0·330		11·86[1]
0·246		11·84[1]

[1]) Gesättigte Lösung (*RbCl*).

Tabelle 14. *RbBr*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
98·01	0·2832	15·35
92·33	0·3006	15·33
86·45	0·3210	15·32
84·38	0·3289	15·31
78·90	0·3518	15·30
78·74	0·3525	15·30
72·22	0·3843	15·29
63·70	0·4357	15·28
49·82	0·5571	15·22
46·57	0·5959	15·20
34·53	0·804	15·11
24·88	1·116	14·97
21·22	1·308	14·87
19·20	1·446	14·82
15·07	1·842	14·63
11·73	2·366	14·35
8·207	3·382	13·88
6·604	4·203	13·48
5·808	4·778	13·20
4·428		12·53[1])
3·831		12·53[1])
2·620		12·52[1])
1·573		12·52[1])

[1]) Gesättigte Lösung (*RbBr*).

Tabelle 15. *RbJ*.

120·26	0·2308	15·37
101·40	0·2737	15·35
82·54	0·3362	15·31
64·34	0·4314	15·26
55·53	0·4998	15·23
41·88	0·6627	15·16
29·90	0·928	15·04
15·96	1·739	14·67
10·27	2·702	14·21
4·979	5·574	12·94
3·308		12·24[1])
2·419		12·24[1])
1·455		12·24[1])
0·423		12·23[1])

[1]) Gesättigte Lösung (*RbJ*).

Tabelle 16. *CsF*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
35·91	0·773	15·08
25·16	1·103	14·94
15·56	1·784	14·60
15·31	1·813	14·44
7·601	3·651	13·17
6·417	4·325	12·87
3·983	6·968	10·73
2·520	11·01	7·29
2·190	12·67	6·45
2·077	13·36	5·72
1·331	20·85	2·77
1·328	20·90	2·74
1·210	22·94	1·89
0·994	27·92	1·34
0·968	28·67	0·96
0·877	31·65	0·69
0·761	36·47	0·59
0·745	37·25	0·55
0·721		0·33[1])
0·652		0·33[1])
0·590		0·31[1])
0·578		0·30[1])
0·564		0·31[1])
0·549		0·31[1])
0·524		0·33[1])
0·509		0·31[1])
0·363		0·002[2])
0·353		0·002[2])
0·217		0·002[2])

[1]) Gesättigte Lösung (CsF, H_2O).
[2]) $CsF, H_2O + CsF$.

Tabelle 17. *CsCl*.

42·68	0·6503	15·18
39·38	0·705	15·17
30·58	0·908	15·06
24·85	1·117	14·98
21·52	1·290	14·89
16·85	1·647	14·72
13·58	2·044	14·54
9·98	2·781	14·19
6·544	4·241	13·48
4·539	6·114	12·58
3·164	8·77	11·35
2·588	10·72	10·48
2·393		10·43[1])
1·914		10·43[1])
1·531		10·43[1])
0·965		10·43[1])
0·657		10·42[1])

[1]) Gesättigte Lösung (*CsCl*).

Tabelle 18. *CsBr*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
72·39	0·3834	15·31
67·01	0·4142	15·30
61·52	0·4511	15·26
53·07	0·5230	15·24
44·71	0·6208	15·20
36·02	0·7705	15·13
29·96	0·926	15·07
25·95	1·069	15·00
18·80	1·476	14·81
15·40	1·802	14·68
9·62	2·885	14·22
7·51	3·696	13·89
5·950	4·664	13·47
4·906		13·25[1]
3·066		13·23[1]
1·043		13·23[1]

[1]) Gesättigte Lösung (*CsBr*).

Tabelle 19. *CsJ*.

Mol H_2O pro Ion	Mol Salz pro 1000 g H_2O	Dampfdruck p in mm Hg
73·40	0·3781	15·29
66·94	0·4146	15·29
53·14	0·5223	15·23
42·13	0·6588	15·19
36·75	0·755	15·15
30·20	0·919	15·11
25·96	1·069	15·04
21·96	1·264	14·91
19·40	1·431	14·85
15·38	1·804	14·67
13·42	2·068	14·57
11·34	2·447	14·41
9·50		14·31[1]
8·43		14·34[1]
6·24		14·31[1]
0·526		14·30[1]

[1]) Gesättigte Lösung (*CsJ*).

In Tabelle 20 sind die Dampfdrucke der bei 18° beständigen Alkalihalogenidhydrate angegeben. — Aus den Daten lassen sich die Löslichkeiten der Salze durch die Dampfdruck-Konzentrationskurven bestimmen (Tabelle 21). Wenn diese Löslichkeiten nicht völlig mit früher gefundenen übereinstimmen, ist zu bedenken, dass sie die Löslichkeiten in luftfreiem Wasser unter vermindertem Druck sind. In einzelnen Fällen — bei *RbF* und *CsF* — sind die Abweichungen

Tabelle 20. Die Dampfdrucke der bei 18° beständigen Alkalihalogenidhydrate.

Hydrate	Dampfdruck in mm Hg
LiCl, H_2O + *LiCl*	0·27$_5$
LiBr, 2 H_2O + *LiBr*, H_2O	0·41
LiBr, H_2O + *LiBr*	0·006$_0$
LiJ, 3 H_2O + *LiJ*, 2 H_2O	0·13$_8$
LiJ, 2 H_2O + *LiJ*, H_2O	0·008$_9$
LiJ, H_2O + *LiJ*	0·0001$_6$
NaBr, 2 H_2O + *NaBr*	5·1$_5$[1]
NaJ, 2 H_2O + *NaJ*	1·6[1]
KF, 2 H_2O + *KF*	2·1[1]
RbF, H_2O + *RbF*	0·11
CsF, H_2O + *CsF*	0·002

[1]) Messungen mittels Quecksilbermanometers. Messgenauigkeit ± 0·05 mm *Hg*.

jedoch sehr bedeutend, es handelt sich aber dann vielleicht um Löslichkeiten verschiedener Hydrate. — Eine theoretische Ausnutzung der Resultate wird erst später folgen.

Tabelle 21. Die Löslichkeit der Alkalihalogenide in Wasser. Mol Salz auf 1000 g Wasser bei 18° unter vermindertem Druck.

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*
F			13·95 (2)[1]	28·8 (1)	38·4 (1)
Cl	19·55 (1)	5·64	4·53	7·10	11·15
Br	17·15 (2)	8·57 (2)	5·34	6·05	5·06
J	11·78 (3)	11·76 (2)	9·2	6·77	2·69

Ist das feste Salz als Hydrat vorhanden gewesen, so ist der Wassergehalt des Hydrates in Klammern angegeben.

Zusammenfassung.

1. Die Anwendung und Kalibrierung eines Hitzdrahtmanometers für Dampfdruckmessungen wässeriger Lösungen wird beschrieben.

2. Die Dampfdrucke bei 18° der Lösungen aller Alkalihalogenide ausser Lithium- und Natriumfluorid im Konzentrationsgebiet von 1 mol. bis gesättigter Lösung werden gegeben.

3. Die Dampfdrucke der bei 18° beständigen Alkalihalogenidhydrate werden gegeben.

4. Die Löslichkeiten der Salze im luftfreien Wasser unter vermindertem Druck werden angegeben.

Ich möchte nicht verfehlen, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. N. Bjerrum für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und das rege Interesse meinen herzlichen Dank auszusprechen.

[1]) Die Löslichkeit des wasserfreien *KF* ist 21·19 Mol Salz auf 1000 g Wasser.

Piezochemische Studien. XXXI.

Der Einfluss des Druckes auf die Affinität. IV.

Von

Ernst Cohen und K. Piepenbroek.

(Eingegangen am 20. 6. 34.)

Im Anschluss an frühere Arbeiten wird eine neue experimentelle, quantitative Prüfung der GIBBS-DUHEMschen Gleichung für den Einfluss äusseren Druckes auf die EMK reversibler, galvanischer Ketten beschrieben, wobei sich ergab, dass dieselbe diesen Einfluss innerhalb der Versuchsfehler beschreibt.

A. Theoretisches.

1. In einigen früheren Arbeiten[1]) hat der eine von uns mit mehreren Mitarbeitern untersucht, inwiefern der Einfluss des Druckes auf die EMK reversibler, galvanischer Ketten, und mithin auf die Affinität der sich in diesen Ketten abspielenden, stromliefernden Vorgänge, sich mittels der Gleichung:

$$E_p - E_0 = p(v_1 - v_2)$$

beschreiben lässt.

Bekanntlich ist dieselbe gültig für Ketten, in welchen nur kondensierte Systeme enthalten sind und stellt sie eine für diesen Fall vereinfachte Form dar[2]) der bereits von J. WILLARD GIBBS[3]) und auch von P. DUHEM[4]) auf thermodynamischem Wege abgeleiteten Gleichung:

$$-\left(\frac{dE}{dp}\right)_{T \cdot e} = \left(\frac{dV}{de}\right)_{T \cdot p}.$$

Die Prüfung wurde stets folgenderweise durchgeführt: Man ermittelte auf experimentellem Wege den Druckkoeffizienten der EMK (E) des zur Untersuchung verwendeten, galvanischen Elementes und verglich den so gefundenen Wert mit demjenigen, welcher berechnet wurde mittels der gleichfalls experimentell bestimmten Volumenänderung (ΔV), welche die stromliefernde Reaktion beim Durchgang der Einheit der Elektrizitätsmenge begleitet.

---

1) COHEN, ERNST und SINNIGE, L. R., Z. physik. Chem. **67** (1909) 1, 513. COHEN, ERNST und INOUYE, KATSUJI, Z. physik. Chem. **75** (1911) 219. TIMOFEJEW, G., Z. physik. Chem. **78** (1912) 299; **86** (1914) 113. CASTEELS, J. J., Diss., Neuchâtel 1920.
2) COHEN, ERNST und SINNIGE, L. R., Z. physik. Chem. **67** (1909) 1 (speziell § 3).
3) WILLARD GIBBS, J., Trans. Connecticut Acad. Arts Sci. (2) **3** (1878) 508.
4) DUHEM, P., Le Potentiel thermodynamique et ses applications. Paris 1886. S. 117.

2. Es zeigte sich, dass die GIBBS-DUHEMsche Gleichung in vielen Fällen den Tatbestand beschreibt; dann und wann traten jedoch beträchtliche Unterschiede zwischen dem experimentell gefundenen und dem berechneten Werte des Druckkoeffizienten hervor. Wir möchten hierzu folgendes bemerken:

In den früheren Arbeiten, diejenige CASTEELS ausgenommen, wurde der Druckkoeffizient der EMK bei 1 Atm. Druck dem Mittel der Unterschiede gleichgestellt, welche die EMK des betreffenden Elementes im Druckintervall 1 bis 1500 Atm. pro 250 oder 500 Atm. Druckerhöhung aufwies. Dies ist im allgemeinen nicht statthaft, weil die $E-p$-Kurve häufig nicht geradlinig verläuft. Demzufolge entspricht die in genannter Art und Weise erhaltene Zahl nicht dem Werte des Druckkoeffizienten der EMK bei 1 Atm. Druck und ist deswegen nicht vergleichbar mit dem Werte dieser Grösse, welcher mittels der bei 1 Atm. Druck bestimmten Volumenänderung berechnet worden ist. Der Anschluss zwischen dem berechneten und dem gefundenen Wert bessert sich merklich, wie schon CASTEELS[1]) gezeigt hat, wenn man den Druckkoeffizienten aus einer Gleichung $E=f(p)$ ableitet, welche nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Messungsergebnissen erhalten wurde.

Ausserdem möchten wir bemerken, dass die, wiewohl geringfügigen Unterschiede zwischen den Kompressibilitäten der sich umwandelnden Systeme stets vernachlässigt worden sind.

3. Ein neues Beispiel, bei welchem der experimentell gefundene Wert des Druckkoeffizienten in sehr gutem Einklang steht mit dem theoretischen, lieferte uns die Kette:

Tl-Amalgam | $TlCNS$ — $KCNS$ | KCl — $TlCl$ | Tl-Amalgam.

Gelegentlich einer früheren Untersuchung[2]) haben wir uns dieser Kette bedient zwecks Prüfung der PLANCKschen Gleichung, welche den Einfluss des Druckes auf das chemische Gleichgewicht in kondensierten Systemen beschreibt. Die damals erhaltenen Daten ermöglichen gleichfalls eine Prüfung der GIBBS-DUHEMschen Gleichung. Die beiden erwähnten Beziehungen stehen ja in engem Zusammenhange, wie sich aus folgender Überlegung ergibt:

Setzt man $$A=nEF$$
in die Gleichung der Reaktionsisotherme
$$A=RT\ln K-RT\Sigma\nu\ln C$$

---

[1]) CASTEELS, Diss., Neuchâtel 1920. S. 46. [2]) COHEN, ERNST und PIEPENBROEK, K., Z. physik. Chem. (A) **167** (1934) 386.

ein und differenziert die so entstehende Gleichung

$$E = \frac{RT}{nF}\ln K - \frac{RT}{nF}\Sigma\nu\ln C$$

nach p, so findet man:

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_T = \frac{RT}{nF}\left(\frac{d\ln K}{dp}\right)_T$$

Nach PLANCK ist:

$$\left(\frac{d\ln K}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT},$$

so dass

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF}.$$

Zur Prüfung dieser Gleichung müssen die folgenden Grössen bekannt sein:

a) Die Volumenänderung ΔV, welche die im Element stattfindende Reaktion beim Durchgang der Einheit der Elektrizitätsmenge begleitet;

b) der Differentialquotient $\left(\frac{dE}{dp}\right)_T$.

B. Experimentelles.

4. Der Wert von ΔV ist bereits früher von uns bestimmt worden (Piezochemische Studien XXX, achtes Kapitel[1])). Wir fanden damals, unter Vernachlässigung der Differenz zwischen den Kompressibilitäten der sich umwandelnden Systeme:

$$(\Delta V)_{t=30\cdot00^\circ\,C} = -2\cdot66_6 \pm 0\cdot08^0\ \text{cm}^3.$$

5. Der Druckkoeffizient der EMK ergibt sich aus den Resultaten der bei 30·00° C und verschiedenen Drucken ausgeführten Messungen der EMK des Elementes, welche im fünften Kapitel der nämlichen Abhandlung beschrieben worden sind.

In Tabelle 1, Kolumne 2, haben wir die damals erhaltenen Mittelwerte der EMK von vier Ketten bei den in Kolumne 1 verzeichneten Drucken aufgeführt.

Tabelle 1. Einfluss des Druckes auf die EMK der Kette: *Tl*-Amalgam | *TlCNS* — *KCNS* | *KCl* — *TlCl* | *Tl*-Amalgam.

Druck in Atm.	EMK_{gef} in Volt	EMK_{ber} in Volt	ber. — gef. $\cdot 10^5$
1	0·00856	0·00856	0
250	0·00927	0·00927	0
500	0·00998	0·00998	0
750	0·01069	0·01069	0
1000	0·01139	0·01140	+1
1250	0·01211	0·01211	0
1500	0·01282	0·01282	0

[1]) Z. physik. Chem. (A) **167** (1934) 306.

Mittels der Methode der kleinsten Quadrate findet man aus diesen Ergebnissen:

$$E = 0{\cdot}00856 + 0{\cdot}00000284\,p.$$

Diese Gleichung beschreibt die Messungen genau, wie aus den Kolumnen 3 und 4 ersichtlich ist. Der Druckkoeffizient der EMK ergibt sich, wenn wir dem wahrscheinlichen Fehler des Koeffizienten von p Rechnung tragen, zu:

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_{\substack{30{\cdot}00^\circ\,C\\ p=1}} = 0{\cdot}00000284 \pm 0{\cdot}000000002 \text{ Volt/Atm.}$$

6. Drücken wir ΔV in Kubikzentimetern, E in Volt und p in Atmosphären aus, und führen den Reduktionsfaktor 1 cm³-Atm. $= 0{\cdot}10134$ Volt-Coulomb ein, sowie $n = 1$ und $F = 96494$ Coulomb, so ergibt sich beim Substituieren des gefundenen Wertes der Volumenänderung ($\Delta V = -2{\cdot}66^6 \pm 0{\cdot}08^0$ cm³):

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_{\substack{30{\cdot}00^\circ\,C\\ p=1}} = 0{\cdot}00000280 \pm 0{\cdot}00000008 \text{ Volt/Atm.}$$

7. Die sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen dem Werte des Druckkoeffizienten der EMK, welchen wir auf elektromotorischem Wege erhalten haben, und demjenigen, welcher von uns mittels der Gibbs-Duhemschen Gleichung berechnet wurde, zeigt, dass diese Gleichung in unserem Falle den Tatbestand genau beschreibt.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Abhandlung wurde der Einfluss des Druckes auf die EMK des reversiblen, galvanischen Elementes:

Tl-Amalgam | $TlCNS$ — $KCNS$ | KCl — $TlCl$ | Tl-Amalgam

und mithin auf die Affinität des stromliefernden Vorganges:

$$TlCl_{\text{fest}} + CNS^- \rightleftarrows TlCNS_{\text{fest}} + Cl^-$$

im Druckintervall 1 bis 1500 Atm. studiert, zwecks Prüfung der Gibbs-Duhemschen Gleichung, welche diesen Einfluss beschreibt. Um diese Prüfung durchzuführen, bestimmten wir:

1. den Druckkoeffizienten der EMK obiger Kette;
2. die differentielle Volumenänderung, welche die sich in derselben abspielende Reaktion pro Grammäquivalent begleitet.

Es zeigte sich, dass die Gleichung den Tatbestand innerhalb der Versuchsfehler beschreibt.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Dezember 1933.

Einfache Methode zur Herstellung eines Wassers von kleinster spezifischer Leitfähigkeit.

Von

K. Gostkowski.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 7. 34.)

1. Die Destillation des Wassers wurde im Vakuum im paraffinierten Apparate ausgeführt. — 2. Das zur Destillation verwendete Wasser war vorher dreimal destilliert und zur Hälfte ausgefroren. — 3. Die besten auf diesem Wege hergestellten Destillate zeigen ein sehr kleines Leitvermögen, das sich, der Grössenordnung nach, dem berühmten Wasser von Kohlrausch und Heydweiller nähert.

I. Einleitung.

Kohlrausch hat schon im Jahre 1898 empfohlen, das Wasser in paraffinierten Gefässen[1]) aufzubewahren. Diese Tatsache, wie auch die Ergebnisse der im hiesigen Institute ausgeführten Messungen[2]), haben mir den Gedanken aufgedrängt, die ganze Destillation des Wassers in einem paraffinierten Apparate auszuführen[3]).

II. Apparatur.

Der Kolben *K* ist aus Pyrex, die übrigen Teile des Apparates aus thüringschen Glas hergestellt[4]). Die Platinelektroden *E—E* (Fig. 1) sind blank und nicht mit Platinschwamm bedeckt. Die Widerstandskapazität des Gefässes wurde mit zwei Methoden bestimmt: 1. mit Brücke und Telephon, unter Anwendung eines Niederfrequenzverstärkers, und 2. potentiometrisch unter Anwendung eines Wechselstromes von 50 Perioden und Hartmann und Braunschen elektrostatischen Elektrometers.

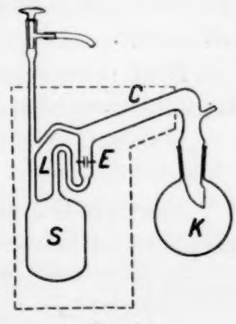


Fig. 1.

Das Innere des Apparates (mit Ausnahme von Kolben *K*) wurde auf folgende Weise mit Paraffin überzogen: Reines Paraffin wurde

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte 1898. [2]) Malarski (wird demnächst erscheinen). Malarski-Gostkowski, Acta physica polonica 1 (1933) 465. Gostkowski, K., Acta physica polonica 1 (1933) 483; 2 (1933) 215. Gostkowski, K. (bisher nicht veröffentlicht). [3]) Im Gespräch mit Herrn Prof. Jakób. [4]) Hergestellt durch Glasbläserei M. Szymański.

hineingegossen, dann die Luft ausgepumpt. Nachher habe ich die einzelnen Teile des Apparates vorsichtig erwärmt, um die Innenwände des Apparates möglichst vollständig mit dünner Paraffinschicht zu überziehen. Die gute Ausführung des Paraffinierens ist der schwierigste Teil der Arbeit.

III. Die Ausführung der Destillation.

Das dreimal destillierte Wasser[1]) wurde im K-Kolben zur Hälfte ausgefroren, der Wasserrest ausgegossen und der Kolben an den Schliff angesetzt, dann ins Wasserbad von etwa 30° hineingesetzt und $^1/_2$ bis 1 Stunde lang die Luft aus dem Apparate ausgepumpt. Nachher setze ich den Apparat (mit Ausnahme von K) ins Eisbad hinein; der kondensierende Dampf fliesst herab und sammelt sich im Elektrodenraum $E-E$. Nachher wurde der Widerstand des Wassers potentiometrisch bestimmt[2]) und daraus sein Leitvermögen berechnet.

Hierauf neige ich den Apparat (nach links) und die Wirkung des Hebers L wirft das Wasser in den Behälter S hinüber. Jetzt sammle ich das zweite Destillat, messe seinen Widerstand usw. Auf diese Weise wurden die weiteren Destillate im Apparat gesammelt, der durch die vorhergehenden gereinigt war. Auf diese Weise kann ich höchstens zwei bis sechs Destillate bekommen; die Zahl derselben ist von der Dauerhaftigkeit der Paraffinschicht abhängig. Dieselbe hält sich nur schwach an der Wand und fällt sehr leicht ab, was sofort ein Steigen des Leitvermögens bis zum Werte etwa $0{\cdot}66 \cdot 10^{-6}\, \mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$ hervorruft.

Nach der beendeten Reihe der Destillate wurde die Widerstandskapazität neuerdings bestimmt.

IV. Verschiedene Destillate.

Das erste Destillat war wenig zufriedenstellend, die weiteren zeigen ein fallendes Leitvermögen:

Messung I	Destillat Nr.	I			II	III	
	Leitvermögen	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}\, \mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$			0·479	0·411	
Messung VIII	Destillat Nr.	I	II	III	IV	V	VI
	Leitvermögen	—	0·122	0·111	0·140	0·128	0·247

[1]) Zum letzten Male aus Quarzkolben, durch Quarzkühler und in Quarzkolben aufbewahrt. [2]) Unter Mitwirkung der Herren Assistenten des Radiotechnischen Laboratoriums Ing. Jellonek und Sicinski.

Nach der Messung habe ich bemerkt, dass das Paraffin in *C* beschädigt war, was sofort das Anwachsen des Leitvermögens nach sich zog. Wenn es gelingt, mehrere Destillate in einer Versuchsreihe zu erhalten (ohne Beschädigung der Paraffinschicht), so bekommt man entsprechend ein Wasser von kleinerem Leitvermögen, als bei geringerer Anzahl von Destillaten:

Messung II	Destillat Nr.	I	II	III	IV	V	VI
	Leitvermögen	—	0·179	—	0·0985	0·0893	0·0832

Endlich gebe ich die Zusammenstellung der Leitvermögenwerte (bei Temperatur 0°) aller Destillate:

$\cdot 10^{-6}$ Ohm$^{-1}\cdot$cm^{-1}								
1·2	0·749	0·66	0·63	0·50	0·50	0·479	0·411	0·407
0·370	0·269	0·251	0·247	0·21	0·179	0·169	0·140	
0·128	0·122	0·116	0·111	0·0985	0·0893	0·0832	0·071	

V. Schlussbemerkungen.

Die besten Destillate zeigen ein viel kleineres Leitvermögen, als das beste Wasser anderer Forscher, wie z. B. von Walden und Ulich[1]), Kendall[2]) usw. und das Leitvermögen des von mir hergestellten Wassers nähert sich der Grössenordnung nach, dem berühmten Wasser von Kohlrausch und Heydweiller[3]).

Die Genauigkeit der Widerstandsmessung beträgt −5%; die Kapazität des Elektrodengefässes von etwa 23 cm samt Kapazität des Elektrometers bildet eine Impedanz, welche dem messenden Widerstand parallel geschaltet ist. Der Widerstand kann also mit einem Fehler von etwa −5% behaftet sein, deswegen sind auch alle Leitvermögenwerte in diesem Falle noch um 5% kleiner. Auch die eventuellen Abflussströme fanden keine Berücksichtigung. Dabei bemerke ich noch, dass das Leitvermögen verschiedener Destillate aus verschiedenen Messungen grosse Unterschiede untereinander aufweisen, was natürlich leicht verständlich ist. Nach Beendigung einer Serie von Destillaten müsste ich das Paraffinieren immer verbessern und bei dieser Gelegenheit können Verunreinigungen stattfinden, deren Beseitigung durch nacheinander folgende Destillate in verschiedenen Zeiten stattfindet: z. B. Destillat Nr. II aus der Messung Nr. VII besitzt ein Leitvermögen 0·37 und aus der Messung Nr. VIII 0·122.

---

[1]) Walden und Ulich, Z. physik. Chem. **106** (1923) 49. [2]) Kendall, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 1480. [3]) Kohlrausch und Heydweiller, Z. physik. Chem. **14** (1894) 317.

Aber weitere Destillate aus verschiedenen Messungen zeigen, dass das Leitvermögen sich einer Grenze nähert, die etwa 0·11 beträgt. Dieser Wert stimmt gut mit dem Werte etwa 0·11 überein, welchen KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER[1]) für Wasser bekommen, wenn sie mit anderen Apparaten (z. B. von SCHILLING) gearbeitet haben.

Herrn Prof. Dr. T. MALARSKI, Leiter des III. Physikalischen Instituts, spreche ich meinen besten Dank für freundliche Unterstützung während der Arbeit, Herren Prof. JAKÓB, KLEMENSIEWICZ und MALARSKI dagegen für wertvolle Ratschläge aus.

[1]) KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER, Z. physik. Chem. 14 (1894) 323.

Lwów, III. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Vorläufige Mitteilung.)

Über die elektrolytische Dissoziation des schweren Wassers.

Von

E. Abel, E. Bratu und O. Redlich.

(Eingegangen am 6. 8. 34.)

Zur Orientierung über die Dissoziation des schweren Wassers wurden bei 25° C in etwa 0·4 cm³ Lösung die Ketten (a) *Ag*, *AgCl*, *HCl* (0·1 norm.), H_2 und (b) *Ag*, *AgCl*, *NaCl* (0·1 norm.) + *NaOH* (0·1 norm.), H_2 mit Wasser, das rund 60 Mol% D_2O enthielt, und mit Wasserstoff gemessen, der durch Zersetzung von 0·2 cm³ etwa gleichkonzentrierten Wassers durch Natrium hergestellt worden war. Drei Messungen der Kette (a) ergaben eine Spannung, die im Mittel um 8 Millivolt niedriger war als die Kontrollmessungen mit gewöhnlichem Wasser und Wasserstoff, zwei Messungen der Kette (b) ergaben eine im Mittel um 16 Millivolt höhere Spannung als die Vergleichsmessungen. Dies führt für Wasser mit 60 Mol% D_2O zu einem (stöchiometrischen) Ionenprodukt aus der (gesamten) Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration, das rund 2·5mal kleiner als das bezügliche Ionenprodukt für gewöhnliches Wasser. Eine ausführliche Diskussion zur Theorie sowie Messungen bei höheren Konzentrationen werden folgen.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

Bücherschau.

Handbuch der technischen Elektrochemie. Band III: Die technische Elektrolyse im Schmelzfluss. Bearbeitet von P. Camescasse, G. Eger, H. Fischer, K. Illig, V. Makow, I. J. Moltkehansen, W. Schmidt, W. v. Steinwehr, H. Suchanek, A. v. Zeerleder. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1934. X, 565 S. mit 183 Abbildungen im Text. 50.— RM., Lw. 52.— RM.

Der dritte Band dieses Handbuches handelt von der technischen Elektrolyse im Schmelzfluss. Vorausgeschickt wird ein theoretischer Teil, der sich auf diejenigen Gebiete beschränkt, die für die Schmelzflusselektrolyse allein in Betracht kommen und in dem auch auf die Unterschiede zwischen der Elektrolyse wässeriger Lösungen und der von geschmolzenen Salzen hingewiesen wird.

Es folgen dann sieben Kapitel über die Herstellung der Alkalien, der alkalischen Erden, des Magnesiums, des Aluminiums, des Berylliums, der Ceritmetalle und der Schwermetalle, wobei natürlich die technisch verwertbaren Metalle eine bevorzugte Behandlung erfahren haben. Dabei werden im allgemeinen zunächst die allgemeinen Grundlagen und die geschichtliche Entwicklung gegeben, und dann die einzelnen bekannt gewordenen Verfahren beschrieben. Schliesslich findet man eine Erörterung der wirtschaftlichen Gesichtspunkte und eine Übersicht über Literatur und Patente. Am Schluß findet sich ein Abschnitt des Herausgebers (Engelhard) über Anwendungen in der chemischen Industrie.

Bei der immer mehr steigenden Verwendung der Leichtmetalle wird der Inhalt des vorliegenden Werkes weite Kreise interessieren, und es ist besonders zu begrüssen, dass sich der Herausgeber Mitarbeiter gewählt hat, die ihre technischen Erfahrungen bei Abfassung ihrer Artikel verwerten konnten. *E. M.*

Pflanzenthermodynamik, von Kurt Stern. Bd. 30 der Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere. Mit 20 Abbildungen, 21×15 cm, XI und 412 Seiten. Julius Springer, Berlin 1933. Preis brosch. M. 32.—, geb. M. 33.20.

Inhalt: I. Die physikalischen Grundlagen der Pflanzenthermodynamik. 1. Thermodynamische Grundbegriffe und der erste Hauptsatz der Thermodynamik. 2. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. 3. Phasenregel und Phasenübergänge. 4. Chemische Energie. 5. Elektrische Energie. 6. Lichtenergie. 7. Grenzflächenenergie. — II. Die Anwendungen der Thermodynamik auf die Vorgänge in der Pflanze. 8. Die Anwendungen des ersten und zweiten Hauptsatzes. 9. Thermodynamik der Phasenübergänge in der Pflanze. 10. Thermodynamik chemischer Prozesse in der Pflanze. 11. Thermodynamik elektrischer Vorgänge in der Pflanze. 12. Thermodynamik der CO_2-Assimilation. 13. Thermodynamik der Grenzflächenerscheinungen in der Pflanze. 14. Allgemeine Thermodynamik physiologischer Leistungen der Pflanze.

Dieses in erster Linie für Biologen geschriebene Buch, das im wesentlichen die Pflanzenwelt betrifft, aber auch einige Seiten der allgemeinen Biologie berührt, ist in verschiedener Hinsicht auch für den Chemiker und Physikochemiker interessant. Vor allem kann er hieraus entnehmen, in welch grossem Umfang

und wie gründlich die moderne, in der Bearbeitung komplizierter Systeme geschulte Biologie die exakte Thermodynamik beherrschen muss, um mit sichtbarem Erfolg die physikalisch-chemische Seite des biologischen Geschehens erfassen zu können. Damit scheint die in der Chemie in den letzten Jahren immer deutlicher zutage tretende Anerkennung einer gründlichen Schulung in exakter Thermodynamik auch in der Biologie ihren Einzug zu halten.

Mehr als die Hälfte des Buches (220 Seiten) ist einer Einführung in die allgemeinen thermodynamischen Grundlagen, einschliesslich der Beziehungen zur chemischen, elektrischen, strahlenden und Oberflächenenergie, gewidmet. Hier schlägt STERN ein Begriffssystem vor, das sozusagen ein Mittelding zwischen den Systemen von LEWIS, SCHOTTKY und EUCKEN darstellt, mit der Begründung, dass die Originale recht schwer verständlich und für Anfänger ungeeignet seien. Ob dieser Vorwurf gegenüber diesem sicher nicht leichten, und dabei doch recht umfangreichen Versuch mit weniger Berechtigung erhoben werden kann, wird die Praxis zeigen. Zweifellos lassen eine ganze Reihe von treffenden einzelnen Bemerkungen Verständnis und eigenes Erarbeiten erkennen. Ja, auch aus den speziellen biologischen Anwendungsfällen kann der an allgemeiner Thermodynamik interessierte Leser viele wertvolle Anregungen schöpfen.

STERN ist sich der Schwierigkeiten seines Zieles bewusst und will nicht mit allgemeinen Einführungen in die Thermodynamik in Konkurrenz treten. Vielleicht können einige kritische Bemerkungen dem Streben nach Verbesserung nützlich sein. Die Begriffe exotherm und endotherm geben im allgemeinen — doch kaum in „sehr unzweckmässiger“ Weise — lediglich das Vorzeichen der Wärmetönung $\varDelta W$, $\varDelta U$ auf dem irreversiblen Weg an, dürfen also gar nicht ohne weiteres auf reversible Prozesse angewendet werden. Nur wenn man sie ohne diese Einschränkung wörtlich übersetzt, wird man verstehen, wenn STERN zur Kennzeichnung von $\varDelta U < 0$ oder > 0 neue Ausdrücke, wie „exoenergetisch“ und „endoenergetisch“ vorschlägt. Unklar erscheint es, warum STERN, ungeachtet der von ihm selbst bemängelten, aber in Deutschland durch den Vorschlag der Bunsengesellschaft glücklicherweise überwundenen Vorzeichenkalamität, den ersten Hauptsatz formuliert: $dU = dQ - dA'$. Ferner wäre dem Verständnis wohl dienlicher, wenn das Kennzeichen des Kreisprozesses $Z \to N \to Z$: $a + b = \int_Z^N dU + \int_N^Z dU = 0$ von dem einer Zustandsgrösse $a = a' = \int_Z^N dU = (\int_Z^N dU)'$ klarer getrennt würde. Die theoretische Behandlung der elektrischen Phasengrenzpotentiale, die gerade für den biologischen Organismus wichtig sind, kann insbesondere in Anbetracht der umfangreichen allgemeinen thermodynamischen Vorbereitungen (ausführliche Ableitung von a, f, μ) heute in einfacherer und dabei doch strengerer Weise erfolgen. Die mehrfach gebrauchte Figurenunterschrift „Erklärung im Text“ könnte zweckmässiger durch eine ausführlichere ersetzt werden; der Inhalt des Buches wäre leichter lesbar, wenn auf den 400 Seiten nicht nur 14 Kapitelüberschriften und unter diesen jeweils lediglich einige Stichworte stünden, sondern wenn letztere zu einer klaren Unterteilung des Kapiteltextes verarbeitet worden wären.

Wenn nach der vom Verfasser ausgesprochenen Ansicht eine ausreichende Darstellung dieses Grenzgebietes der Physikalischen Chemie und der Biologie bis

jetzt vollkommen fehlt, so kann man, ungeachtet der mit dieser Aufgabe verständlicherweise verbundenen Schwierigkeiten, dem sauber ausgestatteten Buch wegen seiner vielseitigen Anregungen einen vollen Erfolg wünschen; man kann es im Interesse des Buches nur bedauern, dass sich der gegen manche deutsche Bücher erhobene Vorwurf zu hoher Preise auch in diesem Fall nicht widerlegen lässt.

E. Lange.

Elementare Einführung in die Quantenmechanik, von K. Darrow. Aus dem Englischen übersetzt von E. Rabinowitsch. 123 Seiten. S. Hirzel, Leipzig 1934. Preis kart. RM. 6.—.

Während sich die vor einigen Jahren vom gleichen Verfasser erschienene „Elementare Einführung in die Wellenmechanik" mehr auf die formal rechnerische Behandlung der einzelnen Probleme beschränkte, geht dieses Buch insbesondere auf die tiefer liegenden physikalischen Grundlagen der neuen Mikromechanik ein. Es ist dem Verfasser dabei gelungen, die Verwendung mathematischer Formeln auf ein Mindestmass zu reduzieren, so dass die Darstellung insbesondere für den mathematisch weniger vorgebildeten Physiker oder Chemiker geeignet ist.

Das Buch beginnt in seinem ersten Teil mit einer ausführlichen Darstellung der Wellentheorie der Materie, durchgeführt in engem Zusammenhang mit dem optischen Analogon. Als treffende Formulierung dieser Eigenschaften stellt sich dann die Schrödinger-Gleichung dar. Eine ausführliche Diskussion über die physikalische Bedeutung der ψ-Funktion und die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation beschliessen diesen Teil.

Der zweite Teil beginnt mit einer Einführung in den Matrizenkalkül und dessen Anwendung zur Darstellung atomphysikalischer Probleme. Am Beispiel der Energiewerte des harmonischen Oszillators wird der Unterschied zwischen der Methode der Matrizenmechanik und der Methode der Wellenmechanik vor Augen geführt. Ausser der Matrix der Energie wird auch die des Impulses behandelt und der Zusammenhang mit dem Problem der Emission und Absorption von Spektrallinien hergestellt. Den Abschluss des Buches bildet eine Aufzählung der langen Reihe von Problemen, auf welche die Quantenmechanik Anwendung gefunden hat.

Hervorzuheben ist auch der Anteil des Herausgebers und Übersetzers, der besonders wichtige Teile durch eigene Zusätze erweitert und leichter verständlich gemacht hat.

Th. Foerster.

Organische Farbstoffe, von R. Wizinger. Anleitung zum schrittweisen Eindringen in die Farbenchemie auf koordinations-theoretischer Grundlage. 154 Seiten. Ferd. Dümmler, Berlin und Bonn a. Rh. 1933. Preis kart. RM. 9.80.

Diese Farbenchemie ist nach Inhalt und Zielsetzung voller Eigenart. Sie hat den Mut, auf Vollständigkeit in den Einzelheiten zu verzichten und hat ferner den Mut, einseitig zu sein; dadurch bekommt sie etwas stark Subjektives, aber auch etwas stark Suggestives. Ihre Absicht ist, dem Studierenden und weiterhin dem an Farbstoffproblemen interessierten Praktiker die Blickrichtung zu geben, in der die zunächst verwirrende Mannigfaltigkeit der farbigen organischen Verbindungen sich unter wenige allgemeine Prinzipien einordnet. Die Grundlage bildet die von W. Dilthey und dem Verfasser entwickelte Theorie der Chromophore und Auxo-

chrome, die auf den von A. WERNER und P. PFEIFFER entwickelten koordinationstheoretischen Vorstellungen weiterbaut. Ihr wird daher nach zwei kurzen einleitenden Kapiteln über Farbe als Sinneseindruck und Farbe als physikalische Erscheimung in einem ersten Hauptabschnitt ein breiter Raum eingeräumt. Das Buch stellt sich nicht die Aufgabe, sie kritisch erneut unter Beweis zu stellen, sondern bemüht sich seiner ganzen Einstellung nach um ihre klare und möglichst eindringliche Darstellung. Die Vorstellungen werden den physikalischen Chemiker und Physiker nicht recht befriedigen, wenn er an sie den strengen Massstab einer Theorie legt, weil sie nicht auf die physikalische Grundlage der Erscheinungen zurückgehen können; sie bieten ihm aber ein ausgezeichnetes Beispiel für die notwendige systematisierende Arbeit, mit der sich die von der Strukturchemie ausgehende organische Chemie vorerst vielfach noch begnügen muss. Ihren heuristischen Wert hat der Verfasser durch seine schönen Experimentalarbeiten auf diesem Gebiet aber einwandfrei unter Beweis gestellt. Das „Wie" der ganzen Betrachtungsweise, das hier besonders eindringlich hervortritt, scheint mir aber auch vom pädagogischen Standpunkt aus für den jungen Organiker wichtiger, wie Einwendungen, die man gegen einzelne Folgerungen vielleicht erheben könnte. — Ein zweiter Hauptabschnitt ordnet nun 150 wesentliche Farbstofftypen nach den Leitsätzen des Systems und sucht seine Berechtigung geschickt durch die vielfach überraschenden Beziehungen zu stützen, die sich allein aus der von der üblichen stark abweichenden Anordnung ergeben. Die einzelnen Farbstoffe sind mit ihren in extenso gegebenen Strukturformeln in einer sehr übersichtlichen Weise, die auch drucktechnisch alles Lob verdient, tabellarisch so geordnet, dass in zwei ergänzenden Spalten alles Wesentliche über Darstellung, Konstitutionsbeweis, Eigenschaften, Verwendung, historische Bedeutung und über Seitenwege, die die technische Entwicklung von diesen Typen aus gegangen ist, gesagt wird. Dieser Text ist im Telegrammstil gehalten, verlangt also intensive Mitarbeit beim Leser, ist aber in der Auswahl so glücklich, dass er alles Wesentliche für den Studierenden enthält und ein tragfähiges Gerüst für das breitere Tatsachenmaterial des ausführlichen Lehrbuches darstellt. Einzelne Ausstellungen, wie z. B. die wohl etwas verfrühte Einbeziehung einer Carboniumformel für die Diazoniumsalze, können dieses günstige Urteil kaum beeinflussen. Weniger gelungen scheint mir der Abschnitt über den Färbeprozess. Man muss dem Verfasser darin beistimmen, dass ohne praktisches Färben der Studierende volles Verständnis für die Farbenchemie nicht erlangen wird und einverstanden sein, wenn wieder nur allgemeine Gesichtspunkte gegeben werden, nach denen man sich zu den Einzelvorschriften eines Praktikums einstellen soll. Hier könnte ohne Überschreitung des Raumes manche wertvolle Anregung Platz finden. Schon das Abgehen von der klassischen Einteilung der Färbemethoden in Pigment- und substantives Färben, unter die sich auch das Beizenfärben zwanglos eingliedern lässt, scheint mir kein Fortschritt; aus anderen Erscheinungen, wie dem wichtigen Egalisieren, der Bedeutung der Temperatureinflüsse für das Färben der Halbgewebe, ist nicht das herausgeholt, was gerade für das beabsichtigte Ziel zu gewinnen ist. Eine Umarbeitung bei Gelegenheit einer späteren Auflage wäre empfehlenswert. Allgemein muss aber Verfasser und Verlag dafür gedankt werden, dass den Studierenden zu diesem Preise ein Buch zur Verfügung gestellt werden konnte, das für sie das Wesentliche aus der Chemie der organischen Farbstoffe in so klarer und anregender Weise zusammenfasst. *F. Straus.*

Chemische Unterrichtsversuche. Ausgewählte Beispiele für den Gebrauch an Hochschulen und höheren Lehranstalten von Prof. Dr. H. RHEINBOLDT, Bonn. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Dr.-Ing. e.h. PAUL PFEIFFER, Bonn. XX und 326 Seiten mit 112 Abbildungen. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1934. Preis geb. RM. 10.—.

Dieses Buch, das sich in erster Linie an die Studenten des höheren Lehramtes und an die bereits im Berufe stehenden Lehrer und schliesslich auch an die an den Hochschulen tätigen Chemiedozenten wendet, nimmt in mehrfacher Beziehung eine Sonderstellung ein. Es soll zur Verwirklichung des „Programmes" beitragen, den besonderen Wert des „apparativ-experimentellen Unterrichtes" in den Vordergrund zu stellen. Nach dem Bonner Programm ist der Unterricht für die Kandidaten des höheren Schulamtes so gegliedert, dass die analytische Ausbildung entsprechend der geringeren Bedeutung für den berufstätigen Lehrer im Vergleich mit dem Chemiker eingeschränkt ist. Die Übungen nach diesem Buche, deren Ziel ist, dem Studierenden Erfahrungen in der Zusammensetzung und Handhabung von Apparaten unter Verzicht auf die Verwendung fertiger „Vorlesungsapparate" zu vermitteln, erfordern etwa ein Semester ganztägige Arbeit. Die experimentelle Arbeit wird durch ein Seminar ergänzt, das den Teilnehmern Gelegenheit bieten soll, sich in der Vorführung von Unterrichtsversuchen vor einem grösseren Kreise zu üben und diese auszuwerten. Bei zweisemestriger Tätigkeit in dem angedeuteten Sinne kann der Student die wichtigsten Versuche gründlich kennenlernen. An diese Übungen schliesst sich ein präparatives (hauptsächlich organisches) Praktikum und ein physikalisch-chemischer Kursus. Als Abschluss des Studiums wird eine experimentelle Staatsarbeit an Stelle der theoretischen Hausarbeit ausgeführt.

Dem Buche ist nach der ganzen Anlage im einzelnen eine bewusst erzieherische Einstellung eigen. Besondere Hervorhebung verdienen die Hinweise auf zusammenfassende Arbeiten und auf die ältere Literatur, die historisches Interesse wecken dürften. Die diesbezüglichen Zusammenstellungen, die dem Benutzer wertvolle Anregungen bieten, sich während der späteren Berufstätigkeit des Buches mit dieser wichtigen Seite zu beschäftigen, sind mit ausserordentlicher Sorgfalt angefertigt. Dieser Zug ist überhaupt dem Buche in hohem Masse eigen; es wird daher ohne Zweifel eine nachhaltige Wirkung auf die künftige Gestaltung des chemischen Unterrichtes an den höheren Schulen ausüben.

Bei der Auswahl der Versuche sind Reaktionen mit Gasen bevorzugt; aber auch sonst bietet das Buch Gelegenheit, sich mit der grossen Mannigfaltigkeit in den Umsetzungsmöglichkeiten zwischen den verschiedenen Elementen und Verbindungen vertraut zu machen. Die näheren Beschreibungen und Anleitungen zeichnen sich durch Kürze und Klarheit aus. Gedankenlosem Experimentieren wird durch Erinnerung an aufstossende Fragen durch Fragezeichen entgegengearbeitet.

Auf theoretische Erläuterungen wird mit der Begründung verzichtet, dass das Buch ein Experimentierbuch, aber kein Lehrbuch sein soll. In dieser Beziehung kann der Referent dem Verfasser nicht beipflichten. Es hätte sich ohne Beeinträchtigung der apparativ-experimentellen Seite (eventuell durch einen Anhang) ermöglichen lassen, das den verschiedenen Erscheinungen Gemeinsame, die Grundlagen chemischer Vorgänge, die doch auch auf experimenteller Basis vermittelt werden sollen, in einer dem Lehrziel der höheren Schule entsprechenden Weise dem Verständnis

durch Versuche näherzubringen. Man sucht vergeblich nach Versuchen, die die Begriffe: Massenwirkung, Reaktionsgeschwindigkeit und ähnliches veranschaulichen. In manchen Beziehungen ist das, was im Text erwähnt ist (so über Autoxydation, Chemilumineszenz, Hydrolyse, osmotischen Druck) erweiterungsbedürftig. Recht schade ist es auch, dass die Erscheinung der Passivität anscheinend ganz ausser Betracht geblieben ist.

Das Werk — ein solches liegt im Gegensatz zu vielen sonstigen Büchern vor — wird durch diese Vorschläge nicht in seinem Wert beeinträchtigt. Dem Buche, für das der Verfasser auch materielle Opfer gebracht hat (um durch Verzicht auf Honorar eine Erniedrigung des Preises zu ermöglichen) ist die grösste Verbreitung zu wünschen.

Es darf endlich auch nicht unerwähnt bleiben, dass der Verleger in sichtbarer Weise bemüht gewesen ist, dem Buche eine würdige und dauerhafte Ausstattung zu geben. *W. Böttger.*

Hydrogen Ions, their Determination and Importance in pure and industrial Chemistry by Hubert T. S. Britton D. Sc. London, B. Sc. Bristol, D. I. C., F. I. C., Lecturer in Physical Chemistry, University of the South-West of England, Exeter. 2. sorgfältig durchgesehene und erweiterte Auflage. XVI und 589 Seiten. Chapman & Hall Ltd., London. Preis 25 s. net.

In diesem Buche, das den 3. Band einer von E. Howard Tripp, Ph. D., herausgegebenen Sammlung von Monographien über angewandte Chemie bildet, liegt eine ausserordentlich sorgfältige Bearbeitung des Gegenstandes vor. Wie bereits in der Besprechung der 1. Auflage von L. Ebert (**147**, 158) hervorgehoben worden ist, liegt der besondere Wert des Buches in der ausgedehnten Erfahrung des Verfassers in experimenteller Hinsicht. In dieser Beziehung nimmt das Buch ohne Zweifel eine bevorzugte Stellung ein. Die neue Bearbeitung enthält im Gegensatz zur 1. Auflage auch ein (von Dr. R. A. Robinson bearbeitetes) Kapitel über neuere Theorien über Lösungen von Elektrolyten (von Debye, Hückel, Lewis) und über den Einfluss von Neutralsalzen.

Das Buch sollte von allen, die sich mit einschlägigen Fragen befassen, zu Rate gezogen werden. Man kann es in der Überzeugung zur Hand nehmen, dass die vorhandene Literatur mit erstaunlicher Vollständigkeit Berücksichtigung gefunden hat. *W. Böttger.*

Handbuch der anorganischen Chemie, von Dr. R. Abegg. 4. Bd., 3. Abt., 2. Teil, A, Lief. 1 und 2. S. Hirzel, Leipzig 1933.

Das bewährte Handbuch Abeggs bringt in den vorliegenden Lieferungen weitere Beiträge zu dem so wichtigen und so lange vermissten Kapitel Eisen. Es werden behandelt das Atomgewicht, die Eigenschaften des Eisenatoms, die Darstellung des reinen Eisens, die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften, Passivität, Korrosion, die Systeme *Fe—O*, *Fe—C—H*, *Fe—H—O* und *Fe—C—O* sowie die technischen Verfahren der Eisenindustrie in Beziehung zu den Systemen *Fe—H—O* und *Fe—C—O*.

Wie immer sind der Herausgeber und die Autoren bemüht, die Materie nach streng wissenschaftlich rationellen Gesichtspunkten zu behandeln und zu gliedern und demgemäss unter kritischer Sichtung des ungeheuren Schrifttums auf diesem

Gebiete die Eigenart des Abeggs zu wahren. Diese Aufgabe war nicht leicht, zumal im Hinblick auf die innige Verflechtung der wissenschaftlichen Eisenforschung mit der Technologie der Erzeugung und Verwertung des Eisens.

Alles in allem darf die Lösung in dem behandelten Bereich als wohl gelungen betrachtet werden, wobei noch hervorgehoben werden mag, dass auch die modernsten Forschungsergebnisse bezüglich des Eisenatoms wie seiner verschiedenen Aggregationen gebührende Berücksichtigung erfahren haben. Jeder, der sich über physikalisch-chemische Belange des Eisens unterrichten will, wird daher mit viel Nutzen auch diesen Teil des Abeggschen Handbuches verwenden können. *Fr. Hein.*

Chemisches Praktikum für Mediziner, von Dr. Hans Bode und Dr. Hans Ludwig. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1934.

Es sind schon viele Anleitungen für das Medizinerpraktikum geschrieben worden — allzuviele wird mancher denken —, und doch zeigt sich in dieser Tatsache, wie sehr von vielen die Notwendigkeit empfunden wird, die für den Mediziner so unentbehrlichen chemischen Kenntnisse auf engstem Raum so übersichtlich und eindringlich wie nur möglich in bewusster Beschränkung auf das Grundsätzliche und in zeitgemässer Form und Auswahl darzustellen.

Sicher bestehen ausser diesen allgemein zugänglichen Kompendien an vielen Instituten aus langjähriger Praxis entstandene Manuskripte, die dem gleichen Bedürfnis entsprungen sind und mehr oder weniger der persönlichen Geschmacksrichtung des jeweiligen Dozenten bzw. Assistenten entsprechen. Vermutlich hat auch das vorliegende Büchlein eine derartige Vorgeschichte, denn man bemerkt vielfach die ausgiebige Unterrichtserfahrung der Verfasser und freut sich über die hieraus gewonnene weise Beschränkung im Stoff und die vernünftige Anordnung. Es ist schon angebracht, die notwendigen allgemeinen Begriffe und Gesetzmässigkeiten scharf herauszuarbeiten und dafür unnötigen Ballast allzuvieler Einzeltatsachen zu vermeiden.

Dies gilt auch für die analytischen Übungen, die wohl schon sehr häufig in erster Linie nicht um ihrer selbst willen vom Mediziner gefordert werden, sondern vor allem wegen der Möglichkeit, durch die unumgängliche häufigere Ausführung wichtiger Reaktionen eine grössere Vertrautheit damit erzielen zu können.

Schön wäre es, wenn die Verfasser in einer neuen Auflage nicht von „gefärbtem" Antimonsulfid usw. sprechen würden. Diese leider in vielen, auch neuen und geschätzten Lehrbüchern auffallende sprachliche Entgleisung sollte endlich einmal allseitig energisch bekämpft werden. *Fr. Hein.*